

SÉRIE A, N° 349

N° D'ORDRE

1014

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Joseph MOITESSIER

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Montpellier

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Février 1900, devant la Commission d'Examen

MM. TROOST, *Président*,

PELLAT,

HALLER,

} *Examineurs*.

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

IMPRIMEURS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES ET LETTRES

1900

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Joseph MOITESSIER

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Montpellier

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 *Janvier* 1900, devant la Commission d'Examen

MM. TROOST, *Président*.

PELLAT,

HALLER,

} *Examineurs.*



MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

IMPRIMEURS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES ET LETTRES

1900

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... Gaston DARBOUX, *Professeur*. Géométrie supérieure.

Professeur honoraire.. Ch. HERMITE.

	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Yves DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
<i>Professeurs</i>	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie physique.
	KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
<i>Professeurs adjoints</i> ..	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Éléments d'Analyse et de Mécanique.
<i>Secrétaire</i>	FOUSSEREAU.	

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TROOST

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage respectueux.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR ENGEL

PROFESSEUR A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES

PROFESSEUR DE FACULTÉ DE MÉDECINE

ET

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. VILLE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

Hommage de reconnaissance.

J. MOITESSIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

COMBINAISONS

DE LA

PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS MÉTALLIQUES

INTRODUCTION

Au cours de recherches entreprises avec M. le professeur Ville, sur l'action réciproque de la phénylhydrazine et des chlorures mercurique, cuivrique, ferrique, etc., nous avons été amenés à étudier l'action de la phénylhydrazine sur des chlorures métalliques non réductibles ; nous avons obtenu avec les chlorures de zinc, de cadmium, de nickel et de cobalt, des combinaisons bien définies et parfaitement cristallisées que nous avons appelées des chlorures métalliques phénylhydraziniques. Des combinaisons analogues avec les sulfates des métaux de la série magnésienne avaient été décrites par Scherning¹. Il était donc probable que d'autres sels de ces métaux devaient jouir de cette propriété de se combiner à la phénylhydrazine ; je suis arrivé, en effet, à préparer des combinaisons phénylhydraziniques avec un grand nombre de sels de la série magnésienne : avec tous les sels halogénés, avec des sels minéraux à acide oxygéné (hyposulfites, hyposulfates, sulfates, sélénates, azotates, hypophosphites, pyrophosphates), et avec des sels à acide organique (formiates, acétates, valérianiates, oxalates, lactates, benzoates). Pour certains sels minéraux, j'ai obtenu plusieurs combinaisons de la phénylhydrazine avec un même sel.

¹ H. Scherning ; *Journ. prakt. Chem.*, tom. XLVII, pag. 80.

Des sels d'autres métaux que ceux de la série magnésienne se combinent aussi avec la phénylhydrazine, notamment les sels halogénés du lithium, du calcium, du strontium et du baryum, les sels cuivreux, l'azotate d'argent.

Ces combinaisons phénylhydraziniques se rapprochent des combinaisons ammoniées, connues depuis longtemps grâce aux travaux de Dessaigne, Kane, Rammeisberg, Divers, André etc., toutefois le nombre des molécules d'ammoniaque fixées sur le sel diffère le plus souvent du nombre de molécules de phénylhydrazine. Un certain nombre de sels métalliques phénylhydraziniques ont leurs analogues comme combinaisons de sels métalliques avec des amines aromatiques, des bases pyridiques ou des bases quinoléiques. On connaissait depuis longtemps les combinaisons fournies par les chlorures de zinc, de cobalt, de nickel, de manganèse, d'étain, d'antimoine, etc. avec l'aniline¹. Dans ces dernières années, M. Tombeck a repris l'étude de ces combinaisons et l'a étendue à un grand nombre de sels, ainsi qu'à divers homologues de l'aniline; d'autre part, M. R. Varet a décrit des combinaisons formées par les sels métalliques avec les bases pyridiques et quinoléiques.

Certains sels minéraux de la série magnésienne, déjà combinés à la phénylhydrazine, peuvent encore s'unir à d'autres bases organiques en donnant des combinaisons mixtes. On n'avait pas jusqu'ici décrit de combinaisons de ce genre provenant de la fixation de deux bases organiques différentes sur un même sel. J'ai obtenu un certain nombre de combinaisons mixtes phénylhydraziniques avec l'aniline, les naphtylamines, la pyridine et la quinoléine.

Je diviserai l'exposé de mes recherches en trois parties :

1^o Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sels des métaux de la série magnésienne.

2^o Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sels d'autres métaux (lithium, calcium, strontium, baryum, cuivre, argent).

3^o Combinaisons mixtes des sels métalliques avec la phénylhydrazine et une autre base organique.

¹ Wurtz ; *Dictionnaire de Chimie*, 1^{er} supplément, article *phénylamine*.

PREMIÈRE PARTIE

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DES MÉTAUX • DE LA SÉRIE MAGNÉSIEENNE

GÉNÉRALITÉS

Les divers procédés qui nous ont permis de préparer les combinaisons phénylhydraziniques de sels métalliques consistent à faire agir, soit à froid, soit à chaud, la phénylhydrazine en nature ou en solution dans l'alcool, sur les sels métalliques en solution aqueuse ou en solution alcoolique, ou bien à l'état de poudre très fine. Quelques combinaisons ont été obtenues par double décomposition, soit entre deux combinaisons phénylhydraziniques, soit entre une combinaison phénylhydrazinique et un sel métallique.

Les combinaisons phénylhydraziniques sont stables à la température ordinaire, en ce sens qu'elles ne dégagent pas sensiblement de vapeurs de phénylhydrazine, même dans le vide. Quelques-unes, notamment les combinaisons riches en phénylhydrazines, perdent peu à peu de la phénylhydrazine à 100°. Toutes s'altèrent plus ou moins à la longue, en devenant brunes.

Au point de vue des réactions, ces combinaisons présentent les réactions de la phénylhydrazine et celles du sel métallique qui entre dans leur composition, autant que ces réactions sont compatibles avec la présence de la phénylhydrazine.

1° Réactions dues à la présence de la phénylhydrazine. —

Les combinaisons phénylhydraziniques, en solution dans l'eau ou dans les acides très étendus, qui décomposent la combinaison en sel métallique et sel de phénylhydrazine solubles, réduisent à froid le réactif cupro-potassique et l'azotate d'argent ammoniacal ; elles

sont décomposées avec mises en liberté d'azote par l'oxyde jaune de mercure.

En présence du glucose, les solutions aqueuses additionnées d'acide acétique et les solutions dans les acides étendus additionnées d'acétate de sodium donnent après une heure de chauffe au bain-marie de la phénylglucosazone, qui se dépose par le refroidissement en touffes de longues aiguilles jaunes caractéristiques.

Quand on traite les combinaisons phénylhydraziniques par une solution de potasse, la phénylhydrazine est mise en liberté et il est facile de l'extraire en nature en agitant la solution avec de l'éther et en faisant évaporer la solution éthérée.

2° *Réactions dues à la présence du sel métallique.* — Les combinaisons phénylhydraziniques en solution aqueuse donnent les réactions du métal et de l'acide du sel. Les chlorures, bromures et iodures donnent avec l'azotate d'argent acidulé par l'acide nitrique un précipité de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent qui noircit sous l'influence de la phénylhydrazine, mais lentement à cause de la présence de l'acide azotique. — Les fluorures métalliques phénylhydraziniques, traités par l'acide sulfurique concentré dégagent des vapeurs d'acide fluorhydrique. — Les sulfates métalliques phénylhydraziniques, traités par le chlorure de baryum en solution chlorhydrique, donnent du sulfate de baryum; la précipitation est complète, aussi peut-on doser directement l'acide sulfurique, sans tenir compte de la phénylhydrazine. — Les hyposulfites donnent un dégagement d'acide sulfureux, avec un dépôt de soufre. — Les azotates déflagrent par la chaleur, à cause de la présence de la phénylhydrazine. — Les hypophosphites donnent à chaud un précipité d'hydrure cuivreux avec les solutions de sulfate de cuivre acidulé par l'acide sulfurique, etc.

Les réactions du métal sont également fournies par les sels métalliques phénylhydraziniques; la précipitation par les alcalis ou par les carbonates alcalins n'est pas entravée par la présence de la phénylhydrazine, de telle sorte que les méthodes de dosage des métaux basées sur une précipitation de ce genre sont directement applicables aux combinaisons phénylhydraziniques.

Méthodes de dosage. — Les dosages d'azote ont été faits par le procédé classique de Dumas ; les dosages de carbone et d'hydrogène par combustion. Les analyses où ne figure que le carbone ont été faites par voie humide, procédé Messinger¹, en attaquant la substance par un mélange d'acide sulfurique et d'anhydride chromique. On fait passer les produits gazeux de la réaction sur une colonne de chromate de plomb mélangé d'oxyde de cuivre, longue de 15 centim. environ et chauffée au rouge sur une rampe à 5 becs, puis dans une solution d'iodure de potassium et sur de la ponce sulfurique, afin de purifier l'anhydride carbonique, de brûler les traces d'oxyde de carbone qui peuvent l'accompagner et de le dessécher ; on le fait passer ensuite dans des tubes tarés contenant l'un de la lessive de potasse et l'autre des fragments de potasse. A la fin de l'opération, l'appareil est balayé par un courant d'air sec et décarbonaté qui entraîne l'anhydride carbonique dans les tubes où il est absorbé.

L'attaque de la substance se fait dans un ballon où on met 6 à 8 grammes d'anhydride chromique et un poids connu de matière contenu dans un petit tube plat, d'environ 2 centim. de hauteur et 12 millim. de diamètre, entouré d'un croisé de fil de platine qui permet de le suspendre à un crochet de fil de fer et de le déposer au fond du ballon sans mélanger la matière à analyser avec l'anhydride chromique. Le ballon, de 150 à 200 centim. cubes, est fermé par un bouchon à trois trous pour le tube de dégagement, le tube d'arrivée de l'air et pour un entonnoir à robinet par lequel on introduit l'acide sulfurique (50 centim. cubes). Les ballons dits *hydrotimétriques* sont commodes à cause de leur faible capacité et de leur large col ; à défaut de ces ballons, on peut aussi employer des ballons ordinaires, avec des bouchons à deux trous, et faire alors arriver l'air par l'entonnoir cylindrique à robinet, en y adaptant un tube après l'introduction de l'acide sulfurique.

Après avoir fait chavirer le petit tube contenant la substance, on chauffe le ballon très légèrement au début, pendant 20 minutes

¹ *Bulletin de la Soc. Chim.*, 3^e série, tom. I, pag. 154, et tom. IV, pag. 856

environ, et même d'une façon intermittente si l'attaque est trop vive ; puis, on élève progressivement la température jusque vers le point d'ébullition de l'acide sulfurique, en commençant à faire passer lentement de l'air dans l'appareil.

Le tube de dégagement doit être long et incliné vers le ballon, de façon à jouer le rôle de réfrigérant ascendant à la fin de l'opération. Quand le dégagement gazeux a cessé et que le courant d'air, dont on augmente un peu la rapidité, a entraîné tout l'anhydride carbonique dans les tubes à absorption, on arrête l'opération, qui doit durer environ 2 heures et demie.

Le procédé de Messinger, qui n'est pas encore très employé dans les laboratoires, est cependant exact, commode et économique.

Les dosages de phénylhydrazine ont été faits par le procédé de E. Von Meyer ¹, basé sur l'action de l'iode en excès sur la phénylhydrazine à froid et en solution étendue ; il se forme de l'iodobenzine, de l'azote et de l'acide iodhydrique.



En dissolvant 4^{gr}, 686 d'iode pur et sec dans environ 100 centim. cubes d'iodure de potassium à 15 % et étendant à un litre, on a une solution dont 1 centim. cube décompose 1 milligr. de phénylhydrazine. Dans 50 ou 100 centim. cubes de cette solution, selon la richesse présumée de la substance en phénylhydrazine, on verse, peu à peu et en agitant, une solution de 100 milligr. de la substance dans 60 à 80 centim. cubes d'eau ou d'eau très légèrement acidulée si la substance est trop peu soluble dans l'eau pure ; la réaction est immédiate. On titre l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite de soude titrée, correspondant volume à volume à la solution d'iode, avec de l'empois d'amidon comme indicateur ².

¹ *Bulletin de la Société chimique*, 1888, nouvelle série, tom. XLIX, pag. 144.

² En faisant l'empois d'amidon avec une solution antiseptique de fluorure de sodium à 2 p 100, on peut le conserver pendant *des années* ; au bout de quelques mois, il se forme un peu de sucre réducteur, mais il reste toujours assez d'amidon en solution pour donner une coloration bleu franc avec des traces d'iode.

Les dosages par cette méthode sont assez exacts; les résultats sont généralement un peu faibles.

La phénylhydrazine a été doée dans les combinaisons mixtes à l'aide de la liqueur Fehling; ce procédé, que j'ai aussi appliqué à quelques combinaisons phénylhydraziniques simples, sera décrit à propos des combinaisons mixtes.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE MAGNÉSIUM

Chlorure de magnésium phénylhydrazinique

Pour obtenir cette combinaison, on ajoute 50 centimètres cubes d'une solution aqueuse contenant environ 25 % de chlorure de magnésium anhydre à 25 grammes de phénylhydrazine, soit environ 1 molécule pour 1 molécule de sel. La combinaison a lieu avec dégagement de chaleur; après refroidissement du liquide vers 10°, on ajoute quelques cristaux obtenus par l'évaporation spontanée d'une goutte de liquide. Le chlorure de magnésium phénylhydrazinique se dépose alors très lentement sous forme de fines aiguilles enchevêtrées, qu'on recueille sur un filtre, qu'on essore avec soin et qu'on dessèche dans le vide sec; les cristaux s'effleurissent dans le vide.

Le composé ainsi obtenu est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais non déliquescent; il est à peu près insoluble dans l'éther, qui le décompose en lui enlevant de la phénylhydrazine. Chauffé pendant quelques heures à 100°, il brunit en perdant de la phénylhydrazine. Chauffé sur le bloc de Maquenne, il n'éprouve pas de changements apparents jusqu'à 250°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	0 ^{gr} ,500		
Poids d'AgCl.....	0 ,458	<i>Chlore</i>	22,65 22,83
Poids de matière...	1 ,000		
Poids de $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$	0 ,350	<i>Magnésium</i>	7,56 7,71
Poids de matière...	0 ,300		
Poids de CO^2	0 ,507	<i>Carbone</i>	46,09 46,30
		<i>Phénylhydrazine</i> .	70 69,45

Bromure de magnésium phénylhydrazinique



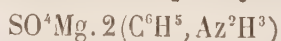
Cette combinaison a été obtenue en ajoutant 20 grammes de phénylhydrazine à 25 grammes de bromure de magnésium en solution aqueuse à 10 % (1 molécule de bromure de magnésium pour 1,5 molécule environ de phénylhydrazine). On réduit de moitié environ le volume de la solution par évaporation au bain-marie. Il se dépose des masses cristallines de bromure de magnésium phénylhydrazinique, formées de longues lamelles quadrangulaires, qui envahissent peu à peu toute la masse du liquide ; le produit est essoré soigneusement sur plaque poreuse et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le composé ainsi obtenu est très soluble dans l'alcool et dans l'eau, mais non déliquescent.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière....	0 ^{gr} ,500		
Poids de AgBr.....	0 ,466	<i>Brome</i> 39,66	40,00
		<i>Phénylhydrazine</i> .	54,8 54,00

Sulfate de magnésium phénylhydrazinique



On ajoute 25 centimètres cubes d'alcool, puis 25 grammes de phénylhydrazine (2,5 molécules environ) à 25 grammes de sulfate de magnésium cristallisé (1 molécule), réduit en poudre extrêmement fine, et on agite le mélange fréquemment de façon à répartir la poudre de sulfate de magnésium dans la solution de phénylhydrazine. Au bout d'une heure environ, le mélange s'est transformé en une pâte très épaisse, formée par un feutrage serré de fines aiguilles prismatiques de sulfate de magnésium phénylhydrazinique. (L'addition d'alcool au mélange de sulfate de magnésium et de phénylhydrazine accélère beaucoup la combinaison de ces substances qui, sans la présence de l'alcool, ne réagissent l'une sur l'autre qu'au bout de quelques semaines.) La masse

cristalline est ensuite délayée dans 100 centimètres cubes d'alcool, séparée du liquide par filtration à la trompe, lavée à l'alcool, essorée et desséchée dans le vide.

Le sulfate de magnésium phénylhydrazinique ainsi obtenu est décomposé immédiatement par l'eau bouillante, lentement par l'eau froide, en sulfate de magnésium et phénylhydrazine; il est décomposé également par l'éther à froid. L'alcool à 95 % n'en dissout que des traces. Chauffé sur le bloc de Maquenne, le sulfate de magnésium phénylhydrazinique ne subit pas de modifications apparentes jusqu'à 250°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	1 ^{gr} ,000		
Poids de $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$.	0 ,346	<i>Magnésium</i> 7,48	7,14
		<i>Phénylhydrazine</i> 62,7	64,2

Azotate de magnésium phénylhydrazinique



Pour obtenir ce composé, on ajoute 25 grammes d'azotate de magnésium cristallisé (1 molécule), en solution aqueuse à 50 %, à 52 grammes de phénylhydrazine (5 molécules). On obtient un liquide limpide qui ne précipite pas, même au bout de plusieurs jours et après addition de cristaux provenant de l'évaporation d'une goutte du liquide. On évapore ce liquide au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation à la surface; par refroidissement, le liquide se prend en une masse dure cristalline, d'azotate de magnésium phénylhydrazinique, formée de lames rectangulaires ou du moins extrêmement voisines du rectangle. En ajoutant à la masse 1,5 à 2 centim. cubes d'eau distillée, une notable quantité du composé se dissout, et, en écrasant les amas cristallins dans la solution, on obtient une masse ayant la consistance d'une bonillie claire, qu'on essore soigneusement sur plaque poreuse.

Les cristaux ainsi obtenus sont extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais non déliquescents; ils sont décomposés par l'éther à froid, qui leur enlève de la phénylhydrazine. Dans l'air sec,

ils s'effleurissent ; les cristaux ainsi desséchés perdent de leur poids dans le vide sec, 14,70 %, ce qui répond à la perte de 5 H²O environ pour Az²O⁶Mg. 5 (C⁶H⁵Az²H³). Les cristaux desséchés dans le vide fondent à 75° et se décomposent vers 106°.

Analyse du composé desséché dans le vide :

			Théorie	
			Trouvé	p. Az ² O ⁶ Mg. 3(C ⁶ H ⁵ Az ² H ³)
Poids de matière...	0 ^{gr} ,853	<i>Magnésium</i> . . .	p. 100	
Poids de Ph ² O ⁷ Mg ² .	0 ,187		4,74	5,08
		<i>Phénylhydrazine</i>	66,50	68,64

En faisant agir dans des conditions variées la phénylhydrazine sur l'acétate et le lactate de magnésium, je n'ai pas obtenu de combinaison phénylhydrazinique de ces sels.

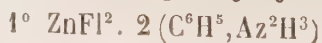
L'ammoniaque ne forme pas avec les sels de magnésium de combinaisons analogues aux combinaisons phénylhydraziniques, ou du moins ces combinaisons ne sont-elles pas connues.

Quant aux bases organiques, M. Tombeck a obtenu récemment¹ une combinaison de l'aniline avec le sulfate de magnésium, répondant à la formule SO⁴Mg. 2 (C⁶H⁵AzH²) et une combinaison avec l'azotate de magnésium (Az O³)² Mg. 2 (C⁶H⁵AzH²).

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE ZINC

A. — COMBINAISONS AVEC LES SELS HALOGÉNÉS

Fluorures de zinc phénylhydraziniques



En triturant dans un flacon 20 grammes de fluorure de zinc (du commerce), humectés de 40 centim. cubes d'alcool, avec 50 grammes de phénylhydrazine (2,5 molécules environ pour une de fluorure), on obtient au bout de 5 à 10 minutes une masse presque solide de fluorure de zinc phénylhydrazinique impur. On abandonne la masse à elle-même pendant 24 heures dans le flacon bouché, pour laisser achever la combinaison, on la lave à l'alcool

¹ Tombeck ; C. R., tom. CXXVI, pag. 968.

et on l'essore. Le produit est ensuite chauffé avec de l'eau distillée ; la solution, filtrée bouillante et abandonnée au refroidissement, donne des petites masses cristallines très dures et adhérentes aux parois du vase. Il se fait en même temps un précipité floconneux amorphe, peu dense, qu'il est facile de séparer, par agitation des eaux-mères, d'avec les masses cristallines constituées par du fluorure de zinc phénylhydrazinique.

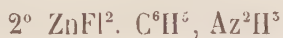
Cette combinaison peut aussi s'obtenir par double décomposition entre l'iodure de zinc phénylhydrazinique $\text{ZnI}^2 \cdot 2 (\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ (1 molécule) en solution aqueuse saturée vers 40° et le fluorure de sodium (2, 5 molécules) en solution aqueuse à 4 p. 100. Le mélange, agité énergiquement avec une baguette de verre, donne rapidement un précipité blanc à cristallisation confuse ; abandonné au repos, il donne peu à peu de beaux cristaux prismatiques, groupés en amas radiés, de fluorure de zinc phénylhydrazinique.

Le produit obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est lavé à l'eau froide, essoré et desséché dans le vide.

Ce composé est notablement soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière....	$0^{\text{gr}}, 691$		
Poids de ZnO	$0,173$	<i>Zinc</i> 20,10	20,37
		<i>Phénylhydrazine</i> 66,8	67,71



On peut aussi préparer un fluorure de zinc monophénylhydrazinique par double décomposition entre le chlorure de zinc phénylhydrazinique et le fluorure de sodium. Pour cela, on verse peu à peu 20 grammes de phénylhydrazine dans 1 litre d'une solution bouillante de chlorure de zinc à 15 p. 1000 et on ajoute 8 grammes de fluorure. On filtre à chaud ; par refroidissement il se forme très lentement des prismes quadratiques de plusieurs millimètres de long, accolés par petits groupes aux parois du vase.

Le rendement est faible ; il ne peut être augmenté par la concentration des eaux-mères, car elles laissent déposer du chlorure de zinc phénylhydrazinique. Le fluorure de zinc phénylhydrazinique ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool. Il contient 29,10 de zinc p. 100 et 50,9 de phénylhydrazine ; les quantités théoriques pour $\text{ZnFl}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5(\text{Az}^2\text{H}^3)$ sont respectivement 50,80 et 51,1.

Chlorure de zinc phénylhydrazinique



Quand on verse une solution alcoolique de phénylhydrazine au dixième dans une solution alcoolique de chlorure de zinc à 5 %, de manière à faire réagir ces deux corps dans les proportions de 2,5 molécules environ de phénylhydrazine pour 1 molécule de sel de zinc, on obtient immédiatement un abondant précipité cristallin de chlorure de zinc phénylhydrazinique, qui apparaît au microscope sous forme de lamelles disposées en rosaces. Ce précipité, recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool et essoré sur plaque poreuse, est desséché dans le vide.

On obtient un produit mieux cristallisé quand on opère en solution aqueuse. A cet effet, on verse, par petites portions et en agitant, 6 gram. de phénylhydrazine (1,5 molécule environ) dans une solution étendue et bouillante de chlorure de zinc [5 gram. de sel (1 molécule) dans un litre d'eau]. Il est nécessaire d'opérer en solution très diluée, sinon une partie du produit se sépare, même dans le liquide bouillant, sous la forme d'une masse blanche butyreuse confusément cristallisée ; il est avantageux de faire agir un léger excès de sel de zinc pour obtenir de beaux cristaux. La liqueur, filtrée bouillante et concentrée au tiers environ par évaporation au bain-marie, donne, par le refroidissement, de longues aiguilles prismatiques de plusieurs centimètres de longueur, groupées en amas radiés hémisphériques, tapissant le fond du cristalliseur et adhérent aux parois.

Le composé obtenu dans les deux cas est anhydre. Sa solubilité dans l'eau est de 1^{gr},74 p. 100 gram. d'eau à 20° et de 6^{gr},47 p. 100 d'eau à 100°.

Poids de la solution saturée à 20°	8 ^{gr} ,146
Poids du résidu	0 ,140
Poids de la solution saturée à 100°	6 ,038
Poids du résidu	0 ,367

Cette combinaison est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare en lamelles prismatiques par refroidissement; elle est à peu près insoluble dans l'éther. Quand on la chauffe, elle se décompose sans fusion préalable; vers 185°, elle devient pâteuse, brunit, puis se boursouffle et se décompose en bouillonnant. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

Quand on introduit un peu de chlorure de zinc phénylhydrazine dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac sur la cuve à mercure, la phénylhydrazine est déplacée de sa combinaison par le gaz ammoniac qui est absorbé en quelques minutes. Toutes les combinaisons phénylhydraziniques des sels halogénés de la série magnésienne, sur lesquelles j'ai essayé l'action du gaz ammoniac, se sont comportées comme le chlorure de zinc phénylhydrazinique.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de substance	1 ^{gr} ,000		
Poids de AgCl ..	0 ,8075	<i>Chlore</i>	19,97
Poids de substance	1 ,000		
Poids de ZnO...	0 ,235	<i>Zinc</i>	18,85
Poids de substance	0 ,213		
Volume d'azote..	30 ^{cc} ,1	<i>Azote</i>	16,38
Pression réduite..	754 ^{mm}		
Température	19°		
Poids de substance	0 ,300		
Poids de CO ² ...	0 ,447	<i>Carbone</i>	40,64
Poids de substance	0 ,300		
Poids de H ² O...	0 ,138	<i>Hydrogène</i> . . .	5,12
			4,54

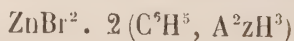
En vue d'obtenir la combinaison $\text{Zn Cl}^2. \text{C}^6\text{H}^5. \text{Az}^2 \text{H}^5$ analogue à la combinaison ammoniée $\text{Zn Cl}^2. \text{Az H}^3$, qui s'obtient par l'action de la chaleur sur la combinaison biammoniée, j'ai chauffé pendant plusieurs heures le chlorure de zinc biphénylhydrazinique à 150°, mais il n'a pas sensiblement varié de poids. Dans le même but, j'ai fait réagir un excès de chlorure de zinc (5 molécules) sur de la

phénylhydrazine (1 molécule) en solution à 5 % dans l'éther, parce que l'éther enlève de la phénylhydrazine à un certain nombre de combinaisons phénylhydraziniques, mais j'ai obtenu un précipité amorphe, répondant à la formule de la combinaison déjà étudiée.

Le chlorure de zinc traité par un grand excès de phénylhydrazine ne fixe que deux molécules de phénylhydrazine, à l'inverse de ce qui a lieu pour l'iodure de zinc.

La phénylhydrazine ne se combine pas avec l'oxychlorure de zinc, ni avec l'oxyde de zinc anhydre ou hydraté. Quand on fait agir, pendant quelques heures à 100°, du chlorhydrate de phénylhydrazine sur de l'oxyde de zinc, on obtient du chlorure de zinc phénylhydrazinique.

Bromure de zinc phénylhydrazinique



Pour obtenir ce composé, on ajoute 21^{gr},6 (2 molécules) de phénylhydrazine en solution alcoolique à 50 % à 22^{gr},5 (1 molécule) de bromure de zinc en solution alcoolique à 10 %. Il se forme un abondant précipité cristallin, formé de lamelles rectangulaires, qu'on lave à l'alcool, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide.

La combinaison peut aussi s'obtenir en solution aqueuse; pour cela, on verse peu à peu 8 gram. (1,5 mol.) de phénylhydrazine dans un litre d'une solution bouillante contenant 11 gram. (1 mol.) de bromure de zinc. On filtre et on réduit le liquide au quart environ de son volume par évaporation au bain-marie. La combinaison se dépose par le refroidissement en longues aiguilles réunies en étoiles.

Le bromure de zinc phénylhydrazinique est peu soluble dans l'alcool froid (0^{gr},928 pour 100 centim. cubes d'alcool à 95° centés. à la température de 17°), plus soluble à chaud, à peu près insoluble dans l'éther froid qui lui enlève peu à peu de la phénylhydrazine. 100 grammes d'eau en dissolvent 3^{gr},018 à 17° et 10^{gr},25 à 100°.

Poids de la solution saturée à 17°	15 ^{gr} ,153
Poids du résidu	0 ,443
Poids de la solution saturée à 100°	10 ,430
Poids du résidu	0 ,970

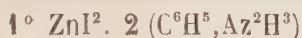
Par l'action de la chaleur, la combinaison se décompose sans fusion préalable.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière. 0 ^{gr} ,700	<i>Zinc</i>	14,90	14,75
Poids de ZnO... 0 ,130			
Poids de matière. 1 ,000	<i>Brome</i>	36,30	36,22
Poids de AgBr.. 0 ,8535			
Poids de matière. 0 ,400	<i>Azote</i>	13,09	12,72
Volume d'azote.. 46 ^{cc} ,25			
Pression réduite.. 760 ^{mm}			
Température 22°			
Poids de matière. 0 ,400	<i>Carbone</i>	32,18	32,68
Poids de CO ² ... 0 ,472			
Poids de H ² O... 0 ,143	<i>Hydrogène</i> ...	3,99	3,63

Le bromure de zinc, comme le chlorure, ne fixe pas plus de deux molécules de phénylhydrazine quand on fait réagir 1 molécule de bromure de zinc sur 6 molécules de phénylhydrazine.

Iodures de zinc phénylhydraziniques



Cette combinaison s'obtient en versant rapidement de la phénylhydrazine (2 molécules) dans de l'iodure de zinc (1 molécule) en solution alcoolique à 40 pour 100. On agite le mélange et il se forme bientôt un abondant précipité cristallin, formé de prismes et de lamelles rhomboïdales allongées. Le composé ainsi obtenu, lavé à l'alcool, essoré et desséché dans le vide, est anhydre. Il est assez soluble dans l'eau : 5^{gr}, 790 pour 100^{gr} d'eau à 17° et 18^{gr},26 pour 100^{gr} d'eau bouillante.

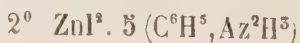
Poids de la solution saturée à 17°	8 ^{gr} ,490
Poids du résidu	0 ,465
Poids de la solution saturée à 100°	9 ,660
Poids du résidu	1 ,492

Il est soluble dans l'alcool (environ 12^{gr} pour 100^{gr} d'alcool à 95° à la température de 20°), très soluble dans l'alcool bouillant, légèrement soluble dans l'éther, qui le décompose peu à peu, et dans le chloroforme. Il fond vers 175°, se décompose à partir de 180° en se boursoufflant et laisse à l'incinération un faible résidu d'oxyde de zinc.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière... 0,800	<i>Zinc</i>	12,04	12,17
Poids de ZnO 0,122			
Poids de matière... 0,400	<i>Iode</i>	47,27	47,38
Poids de AgI 0,350			
Poids de matière... 0,400	<i>Carbone</i>	26,93	25,97
Poids de CO ² 0,395			
Poids de H ² O 0,122	<i>Hydrogène</i>	3,38	2,99
Poids de matière... 0,500			
Volume d'azote... 46 ^{cc} ,5	<i>Azote</i>	10,65	10,49
Pression réduite... 760 ^{mm}			
Température 25°			

Additionné d'une quantité d'alcool insuffisante pour le dissoudre et traité par un excès de phénylhydrazine, l'iodure de zinc diphenylhydrazinique se dissout ; il se forme une nouvelle combinaison que nous allons décrire et qui contient 5 molécules de phénylhydrazine pour une molécule d'iodure.



Pour préparer cette combinaison, on verse la quantité théorique de phénylhydrazine dans de l'iodure de zinc en solution alcoolique à 50 pour 100 et l'on refroidit pendant quelques heures le liquide dans un mélange réfrigérant. Il se forme un abondant précipité cristallin en masses agglomérées, qu'on égoutte et qu'on lave rapidement par décantation avec de l'alcool refroidi à 0°. Le précipité bien égoutté est ensuite repris par un volume de chloroforme égal à celui du liquide primitif ; il s'y dissout à peu près entièrement. On filtre et on concentre la solution chloroformique par évaporation à la température ordinaire. Il se dépose des masses cristallines blanches, formées par un feutrage serré de prismes et de lamelles quadrangulaires.

Le composé ainsi obtenu est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 79° et se décompose vers 90°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	1 ^{er} ,000		
Poids de AgI....	0,546	<i>Iode</i> 29,50	29,49
		<i>Phénylhydrazine</i> 62,80	62,94

ÉTUDE THERMIQUE DE L'ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE
SUR L'IODURE DE ZINC

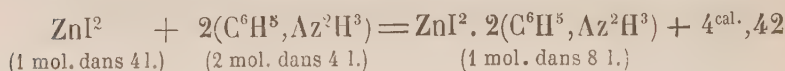
Afin d'avoir une idée de la quantité de chaleur dégagée dans l'action d'un sel métallique de la série magnésienne sur la phénylhydrazine, j'ai choisi l'iodure de zinc pour faire des mesures exactes, parce qu'il est très soluble dans l'alcool, parce qu'il donne deux combinaisons phénylhydraziniques et que ces deux combinaisons sont parmi les plus solubles dans l'alcool. On peut donc opérer avec des solutions alcooliques assez concentrées de chacun des composants, sans que la combinaison se précipite, et obtenir des élévations de températures suffisantes pour que les mesures calorimétriques soient précises.

Les déterminations qui suivent ont été effectuées dans le laboratoire de M. le professeur Massol, que je remercie d'avoir mis son outillage calorimétrique à ma disposition et de m'avoir aidé de ses conseils.

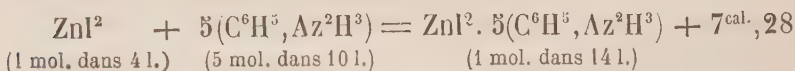
L'iodure de zinc et la phénylhydrazine ont été dissous dans de l'alcool à 95° centésimaux : l'iodure de zinc à la dose de 79 gr. 75 par litre, soit 1 gramme-molécule dans 4 litres ; la phénylhydrazine à la dose de 54 gr. par litre, soit 1 gramme-molécule dans 2 litres. En faisant agir successivement sur une molécule d'iodure de zinc 1, 2, 3... 6 molécules de phénylhydrazine, on trouve les valeurs suivantes pour les quantités de chaleur dégagées par molécule, en prenant pour valeur en eau du centimètre cube d'alcool le nombre 0,571 :

1 ^{re} molécule de phénylhydrazine	+	2 ^{cal.} ,65
2 ^e	—	+ 1 ,77
3 ^e	—	+ 1 ,28
4 ^e	—	+ 0 ,92
5 ^e	—	+ 0 ,66
6 ^e	—	0

Par conséquent, pour le composé $\text{ZnI}^2 \cdot 2(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$, on a :



et pour le composé $\text{ZnI}^2 \cdot 5(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ la quantité de chaleur dégagée est :



Pour rapporter les quantités de chaleur à l'état solide, nous avons déterminé la chaleur de dissolution dans l'alcool à 95° de l'iodure de zinc, de la phénylhydrazine, de l'iodure de zinc biphenylhydrazinique et de l'iodure de zinc pentaphénylhydrazinique ; ces chaleurs sont :

Chaleur de dissolution de ZnI^2 dans 4 litres d'alcool à 95°.....	+ 12 ^{cal.} ,26
Chaleur de dissolution de $\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3$ liquide dans 2 litres d'alcool à 95°.....	— 0 ,73
Chaleur de fusion de la phénylhydrazine (M. Berthelot).....	— 2 ,65
Chaleur de dissolution de $\text{ZnI}^2 \cdot 2(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ cristallisé dans 8 litres d'alcool à 95°	— 8 ,53
Chaleur de dissolution de $\text{ZnI}^2 \cdot 5(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ cristallisé dans 20 litres d'alcool à 95°....	— 25 ,39

En appelant x et y les quantités de chaleur dégagées respectivement par l'union de 1 molécule d'iodure de zinc solide avec 2 et 5 molécules de phénylhydrazine solide, les combinaisons étant elles-mêmes à l'état solide, on a :

$$x = 4,42 + 12,26 + 8,53 - 2(0,73 + 2,65) = 18^{\text{cal.}},45$$

$$y = 7,28 + 12,26 + 25,39 - 5(0,73 + 2,65) = 28 ,03$$

Ces quantités de chaleur sont, comme on le voit, assez élevées ;

la première est sensiblement égale à la chaleur de formation de l'acétate de sodium à l'état solide (18 cal, 3), à l'aide de l'acide hydraté solide et de la base hydratée solide.

On peut rapprocher des combinaisons formées par les chlorures, bromure et iodure de zinc avec 2 molécules de phénylhydrazine un certain nombre de combinaisons de ces sels avec une autre base organique.

M. Tombeck ¹ a décrit récemment les combinaisons formées par les chlorure, bromure et iodure de zinc avec deux molécules d'aniline, d'orthotoluidine, de xyloidine, ou de picoline et a signalé l'existence de combinaisons avec la lutidine et la collidine.

M. R. Varet ² a décrit la combinaison formée par la pyridine (2 mol.) avec l'iodure de zinc et étudié l'action de la pipéridine sur les sels halogénés de zinc.

On connaît aussi une combinaison formée par la créatinine avec le chlorure de zinc : $\text{ZnCl}^2.2\text{C}^4\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}$.

Il n'a pas été décrit de combinaison avec plus de 2 molécules de base organique, qui corresponde au composé $\text{ZnI}^2.5(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$, ni de combinaison du fluorure de zinc avec aucune base organique, correspondant aux combinaisons phénylhydraziniques.

La diphenylhydrazine symétrique ne m'a pas donné de combinaisons avec les sels halogénés du zinc, ni avec aucun autre sel de zinc, à cause de l'absence du groupement AzH^2 dans sa molécule ; mais avec l'isomère de ce corps, la benzidine ou diamidophényle, j'ai obtenu des combinaisons bien cristallisées répondant aux formules :



Parmi les combinaisons ammoniées des sels halogénés du zinc, il en est qui correspondent aux combinaisons phénylhydrazini-

¹ *Comptes rendus*, tom. CXXIV, pag. 961 et 1531.

² *Comptes rendus*, tom. CXXIV, pag. 1156.

ques ; ce sont celles qui figurent en lettres italiques dans le tableau suivant :

$\text{ZnCl}^2. \text{AzH}^3$	»		»
$\text{ZnCl}^2. 2 \text{AzH}^3 + \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$.	$\text{ZnBr}^2. 2 \text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$.	(non décrit)	
»	$5 \text{ZnBr}^2. 8 \text{AzH}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$	»	
»	$5 \text{ZnBr}^2. 10 \text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$	»	
$\text{ZnCl}^2. 4 \text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$...	»		$\text{ZnI}^2. 4 \text{AzH}^3$.
$\text{ZnCl}^2. 5 \text{AzH}^3$	$\text{ZnBr}^2. 5 \text{AzH}^3$	$\text{ZnI}^2. 5 \text{AzH}^3$	

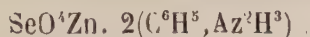
Il faut encore citer une combinaison formée par le chlorure de zinc avec l'hydroxylamine $\text{ZnCl}^2. 2 \text{AzH}^3\text{O}$. Il n'a pas été décrit de combinaison ammoniée du fluorure de zinc.

B. — COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE ZINC
A ACIDE MINÉRAL OXYGÉNÉ

Le sulfite de zinc phénylhydrazinique $\text{SO}^3\text{Zn}. 2 (\text{C}^6\text{H}^5. \text{Az}^2\text{H}^3)$ a été obtenu récemment par M. Pastureau¹ en traitant une solution de chlorure de zinc à 10 % dans l'eau acidulée, par la moitié de son volume de la solution de bisulfite de sodium des laboratoires et le vingtième environ de son volume de phénylhydrazine. On obtient un précipité butyreux, soluble dans l'eau à la faveur de l'anhydride sulfureux et se déposant de sa solution en aiguilles cristallines, quand on chasse l'anhydride sulfureux au bain-marie.

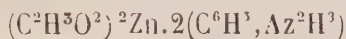
Quand on fait agir à froid sur du sulfate de zinc en poudre très fine un grand excès de phénylhydrazine (10 molécules pour 1 de sel), le sulfate de zinc, à l'inverse du sulfate de nickel et de cobalt, ne fixe que 2 molécules de phénylhydrazine. La combinaison qui se forme avait été déjà obtenue par Scherning (*loc. cit.*) par l'action de la phénylhydrazine sur un poids égal de sulfate de zinc en solution bouillante, à 4 % environ ; par évaporation du liquide, il se fait des cristaux aciculaires, insolubles dans l'alcool et l'éther.

¹ *Comptes Rendus*, 1898, tom. CXXVII, pag. 485.

Séléniate de zinc phénylhydrazinique

J'ai obtenu cette combinaison en ajoutant à une solution aqueuse d'iodure de zinc biphénylhydrazinique saturée à froid du séléniate de sodium en solution concentrée, en léger excès par rapport à la quantité théorique. Il se forme peu à peu un précipité blanc, à cristallisation confuse, qu'on lave avec un peu d'eau froide, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide.

On peut aussi obtenir du séléniate de zinc phénylhydrazinique en traitant de l'acétate de zinc phénylhydrazinique



par du séléniate de soude. A cet effet, on fait réagir les substances en solution aqueuse à 10 % et à la température de 80° ; à l'ébullition, le liquide deviendrait rougeâtre par suite de la formation de sélénium métalloïdique par réduction. Par le refroidissement du mélange, on obtient des cristaux prismatiques courts, adhérant aux parois du vase.

Le séléniate de zinc phénylhydrazinique est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; il se décompose sans fusion préalable au-dessus de 250°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de ZnO....	0 ,195		
	<i>Zinc</i>	15,65	15,33
	<i>Phénylhydrazine</i> ..	50,88	51,4

Les sélénites sont réduits rapidement par la phénylhydrazine. Quand on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iodure de zinc biphénylhydrazinique à une solution de sélénite de sodium, il se forme un précipité blanc amorphe, qui devient très rapidement rouge-brun ; en même temps, il se dégage de l'azote.

En ajoutant au contraire un peu de sélénite à un excès d'iodure de zinc phénylhydrazinique en solution, le précipité blanc qui se forme s'altère plus lentement et on peut y observer au microscope des amas arrondis formés de cristaux prismatiques épais.

Azotate de zinc phénylhydrazinique



Pour préparer ce composé, on verse peu à peu de la phénylhydrazine (2 à 3 molécules), en solution alcoolique à 10 pour 100, dans une solution alcoolique d'azotate de zinc (1 mol.) de même concentration. Il se forme un précipité blanc d'azotate de zinc phénylhydrazinique mélangé d'un peu d'oxyde de zinc ou d'azotate basique. On isole la combinaison phénylhydrazinique en chauffant le mélange au B. M. jusqu'à l'ébullition et filtrant à chaud. Le liquide filtré se prend en masse par le refroidissement, en donnant un feutrage d'aiguilles et de longues lamelles nacrées.

La combinaison ainsi obtenue, lavée à l'alcool, essorée et desséchée dans le vide, se présente sous forme d'écailles brillantes rappelant l'acide borique. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Elle fond en se décomposant vers 170° ; chauffée sur une lame de platine, elle déflagre.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,500		
Poids de ZnO.....	0 ,080	<i>Zinc</i> 12,84	12,67
Poids de matière..	0 ^{gr} ,400	<i>Carbone</i> 41,66	42,10
Poids de CO ²	0 ,611		
Poids de H ² O.....	0 ,173	<i>Hydrogène</i> 4,80	4,68

Hypophosphite de zinc phénylhydrazinique



Cette combinaison s'obtient en versant peu à peu de la phénylhydrazine, en léger excès par rapport à la quantité théorique, dans une solution aqueuse bouillante d'hypophosphite de zinc à 15 p. 100. Le liquide, filtré chaud pour le débarrasser d'un léger trouble, donne par refroidissement un précipité abondant d'hypophosphite de zinc phénylhydrazinique bien cristallisé en lames rhomboïdales.

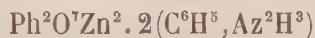
Cette combinaison est peu soluble dans l'eau froide, insoluble

dans l'alcool froid, légèrement soluble à chaud. A 130°, elle commence à se décomposer et vers 140° sa décomposition devient très vive. Quand on chauffe une solution de cette combinaison avec un peu de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique, on obtient un précipité d'hydrure cuivreux ; la réaction est un peu plus lente qu'avec les hypophosphites seuls à cause de la présence de la phénylhydrazine, ainsi qu'on peut s'en assurer en ajoutant un peu de phénylhydrazine à une solution d'hypophosphite de sodium.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de ZnO.....	0 ,200	<i>Zinc</i>	16,05
Poids de matière...	1 ,000		
Poids de Ph ² O ⁷ Mg ² .	0 ,534	<i>Phosphore</i>	14,91
		<i>Phénylhydrazine</i> .	51,00
			52,55

Pyrophosphate de zinc phénylhydrazinique



Lorsqu'on fait digérer à froid du pyrophosphate de zinc en poudre avec son poids de phénylhydrazine liquide, ce qui correspond à 1 molécule environ de sel pour 3 molécules de phénylhydrazine, le mélange prend peu à peu une consistance de plus en plus ferme. Au bout d'un mois, la masse est presque solide ; on l'épuise par l'alcool froid pour enlever l'excès de phénylhydrazine. Le résidu est constitué par du pyrophosphate de zinc phénylhydrazinique presque pur, souillé par très peu de pyrophosphate de zinc non combiné.

Cette combinaison est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elle ne fond pas jusqu'à 250°.

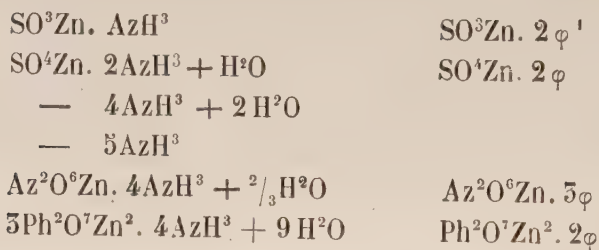
Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de PhO ⁴ Bi..	1 ,201	<i>Phosphore</i>	12,20
		<i>Phénylhydrazine</i>	39,90
			41,53

Le carbonate de zinc ne forme pas de combinaison avec la phénylhydrazine.

Les combinaisons formées par les sels de zinc à acide minéral

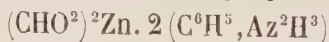
avec les amines aromatiques, les bases pyridiques et les bases quinoléiques ne sont pas connues. Les combinaisons formées avec l'ammoniaque sont réunies dans le tableau suivant, avec les combinaisons phénylhydraziniques en regard.



Il n'a pas été décrit de combinaisons du séléniate, ni de l'hypophosphite de zinc avec AzH^3 .

C. COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE ZINC A ACIDE ORGANIQUE

Formiate de zinc phénylhydrazinique



Pour obtenir cette combinaison, on chauffe pendant une demi-heure environ au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, un mélange formé de 16 gram. de formiate de zinc, de 21 gram. de phénylhydrazine et de 100 centim. cubes d'alcool à 95°. Le liquide devient presque complètement limpide; filtré à chaud, il donne par refroidissement une cristallisation abondante (longs prismes groupés en amas épineux).

Le formiate de zinc phénylhydrazinique est peu soluble dans l'eau; sa solution aqueuse, qui présente une réaction légèrement acide, ne se trouble pas à l'ébullition. Il est peu soluble dans l'alcool froid (0°r, 16 pour 100 centim. cubes d'alcool à 95°), très légèrement soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther, qui le décompose en lui enlevant de la phénylhydrazine.

Il fond en se décomposant à 135°.

¹ φ désigne la molécule de phénylhydrazine.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de ZnO.....	0 ,221	<i>Zinc</i>	17,73 17,52
		<i>Phénylhydrazine</i> .	57,4 58,20

Acétate de zinc phénylhydrazinique

Ce composé se forme quand on fait bouillir au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, de l'acétate de zinc avec une solution alcoolique de phénylhydrazine à 15 %, de manière à faire réagir 2,5 molécules de phénylhydrazine sur une molécule de sel de zinc. On filtre à chaud ; le composé se dépose par refroidissement sous forme de tables rhomboïdales épaisses. On lave ces cristaux à l'alcool froid, on les essore et on les dessèche dans le vide.

L'acétate de zinc phénylhydrazinique est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, très soluble à chaud, notablement soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther ; sa solution aqueuse se trouble légèrement par la chaleur. Il fond vers 155° ; il se décompose peu à peu à 104°, en perdant de la phénylhydrazine.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de ZnO.....	0 ,203	<i>Zinc</i>	16,29 16,29
Poids de matière..	0 ,406		
Poids de CO ²	0 ,710	<i>Carbone</i>	48,41 48,12

Valérianate de zinc phénylhydrazinique

Quand on mélange à froid 15 gram. de valérianate de zinc (1 molécule), 12 gram. de phénylhydrazine (2,5 molécules) et 50 centim. cubes d'alcool, le mélange se prend en masse par l'agitation. Par le chauffage au bain-marie, on obtient un liquide à peu près limpide qui, après filtration, donne par le refroidissement une masse cristalline, formée de prismes striés sur leurs

faces; on lave les cristaux à l'alcool froid, on les essore et on les dessèche dans le vide.

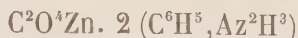
Le valérianate de zinc phénylhydrazinique ainsi obtenu se dissout en petite quantité dans l'eau froide, en donnant une solution à réaction légèrement acide qui se trouble à l'ébullition, comme les solutions de valérianate de zinc. Il est assez soluble à froid dans l'alcool, 5^{gr},6 dans 100 centim. cubes d'alcool à 95, assez soluble également dans le chloroforme, dans la benzine et dans l'éther. La solution éthérée se trouble peu à peu à froid par suite de la décomposition de la combinaison en phénylhydrazine et en valérianate de zinc insoluble dans l'éther. La combinaison fond à 120°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de ZnO ...	0,168		
	<i>Zinc</i>	13,48	13,45
	<i>Phénylhydrazine</i> .	43,9	44,71

Le stéarate de zinc traité par de la phénylhydrazine, dans les mêmes conditions que le valérianate, ne se combine pas avec la phénylhydrazine.

Oxalate de zinc phénylhydrazinique



Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois, à une température de 20 à 50°, de l'oxalate de zinc en poudre très fine, avec un excès de phénylhydrazine (4 à 5 molécules pour 1 molécule de sel), en agitant de temps en temps, la combinaison s'effectue et la masse prend une consistance très ferme. On l'épuise à l'alcool froid pour enlever l'excès de phénylhydrazine, et le résidu, bien essoré, est desséché dans le vide. La combinaison ainsi obtenue répond sensiblement à la formule ci-dessus; la quantité de zinc trouvée est un peu supérieure à la quantité théorique, une petite quantité d'oxalate de zinc ayant pu échapper à l'action de la phénylhydrazine, notamment les parties centrales des grains un peu gros.

L'oxalate de zinc phénylhydrazinique est à peu près insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. L'eau le décompose rapidement, surtout à chaud, en dissolvant la phénylhydrazine et laissant un résidu d'oxalate de zinc.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,376		
Poids de ZnO.....	0 ,324	<i>Zinc</i> 18,90	17,6
		<i>Phénylhydrazine.</i> 57,2	58,5

Lactate de zinc phénylhydrazinique



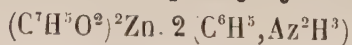
Pour obtenir ce composé, on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de 20 gram. de lactate de zinc cristallisé, 40 gram. de phénylhydrazine et 400 centim. cubes d'alcool. Après filtration à chaud, le liquide donne par refroidissement des cristaux qui apparaissent au microscope sous forme de lamelles rhomboïdales minces et allongées, libres ou groupées en rosaces. On lave ces cristaux à l'alcool, et, après les avoir essorés, on les dessèche dans le vide.

Le lactate de zinc phénylhydrazinique est peu soluble dans l'alcool froid (0^{gr},56 environ pour 100 centim. cubes d'alcool à la température de 17°), plus soluble dans l'eau que dans l'alcool ; la solution aqueuse a une réaction légèrement acide et ne se trouble pas à l'ébullition. Il est insoluble dans le chloroforme ainsi que dans l'éther qui lui enlève peu à peu de la phénylhydrazine. Il ne subit pas de fusion quand on le chauffe progressivement jusqu'à 260°, mais si on projette sur le bloc de Maquenne chauffé à 260° un peu de composé, il fond immédiatement ; il fond dans ces conditions même à 180°. L'absence de fusion à 250° quand le chauffage a été lent est due à la perte progressive de phénylhydrazine.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,632		
Poids de ZnO	0 ,111	<i>Zinc</i> 14,09	14,16
		<i>Phénylhydrazine.</i> 46,20	47,06

Benzoate de zinc phénylhydrazinique



On prépare cette combinaison en ajoutant à froid 20 gram. de phénylhydrazine (3 molécules) à un mélange de 20 gram. de benzoate de zinc (2 molécules) et de 100 centim. cubes d'alcool à 95 %. On agite; tout le sel se dissout. Au bout de 3 ou 4 minutes, il se dépose du liquide un abondant précipité cristallin formé de lames rhomboïdales voisines du rectangle, libres ou groupées en rosaces. Ces cristaux sont lavés à l'alcool, essorés et desséchés dans le vide.

Ils sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid, assez solubles à chaud, insolubles dans l'éther qui leur enlève de la phénylhydrazine, légèrement solubles dans le benzène.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	1 ^{gr} ,000		
Poids de ZnO....	0 ,153	<i>Zinc</i> 12,28	12,42
		<i>Phénylhydrazine.</i> 40,39	41,33

Des essais faits en vue de combiner à la phénylhydrazine le cyanure de zinc, qui forme des combinaisons avec la pyridine¹ et avec l'ammoniaque², sont restés sans résultats. Les essais ont échoué également avec le tartrate de zinc; quand on traite par du tartrate de sodium en solution concentrée une solution saturée à froid ou à chaud, soit de chlorure de zinc phénylhydrazinique, soit de valérianate de zinc phénylhydrazinique, on obtient un précipité de tartrate de zinc ne contenant pas de phénylhydrazine.

Les combinaisons que doivent former certains sels de zinc organiques avec les amines aromatiques, les bases pyridiques et les bases quinoléiques, n'ont pas encore été étudiées; seule, une combinaison anilinée de l'acétate de zinc a été signalée récemment³, par M. Tombeck.

¹ Varet; *Comptes rendus*, tom. CXXIV, pag. 1156.

² *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, tom. XLIX, pag. 631.

³ *Comptes rendus*, tom. CXXVI, pag. 967.

Avec la benzidine, j'ai obtenu une combinaison cristallisée d'acétate de zinc benziidinique.

Les combinaisons formées par les sels de zinc à acide organique avec l'ammoniaque sont très peu connues. L'acétate de zinc ne fixe qu'une molécule d'ammoniaque, en donnant le composé $(C^2H^3O^2)^2Zn. AzH^3$ obtenu par Lutschak, décomposable par l'eau avec mise en liberté d'oxyde de zinc.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE CADMIUM

Chlorure de cadmium phénylhydrazinique



Ce composé s'obtient en faisant agir du chlorure de cadmium en solution alcoolique à 2 p. 100 sur de la phénylhydrazine en solution alcoolique à 10 p. 100 (2 molécules de phénylhydrazine pour une de sel). Il se forme un volumineux précipité cristallin, qu'on lave à l'alcool, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide ; les cristaux sont anhydres.

On peut aussi préparer le composé en solution aqueuse en versant, peu à peu, et en agitant, de la phénylhydrazine (1,5 mol.) dans une solution bouillante de chlorure de cadmium (1 mol.) contenant 5 gr. de sel par litre. On filtre à chaud ; la combinaison cristallise par refroidissement sous forme de lamelles prismatiques.

Le chlorure de cadmium phénylhydrazinique est très peu soluble dans l'alcool et dans l'eau ; 100 gram. d'eau dissolvent 0 gr. 115 de substance à 17° et 0 gr. 751 à 100°.

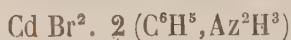
Poids de solution saturée à 17°.....	26 ^{gr} ,955
Poids du résidu	0 ,031
Poids de solution saturée à 100°.....	12 ,060
Poids du résidu	0 ,090

La combinaison est insoluble dans l'éther, dans le chloroforme et dans le benzène.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,400		
Poids de AgCl....	0 ,287	<i>Chlore</i> 17,74	17,81
Poids de matière..	0 ,300		
Poids de CO ²	0 ,395	<i>Carbone</i> 35,90	36,12

Bromure de cadmium phénylhydrazinique



Quand on verse 200 cent. cubes d'une solution alcoolique de phénylhydrazine à 5 p. 100 dans 550 cc. d'une solution alcoolique de bromure de cadmium cristallisé à 5 p. 100, on obtient un volumineux précipité blanc, confusément cristallisé, de bromure de cadmium phénylhydrazinique. En dissolvant le précipité dans l'eau chaude, on obtient par refroidissement la combinaison cristallisée en longues lamelles quadrangulaires groupées en rosaces.

On peut d'ailleurs l'obtenir directement à l'état cristallisé en versant peu à peu 8 gr. de phénylhydrazine (1,5 mol.) dans 1 litre de solution bouillante contenant 13 gr. (1 mol.) de bromure de cadmium, en filtrant à chaud et en laissant refroidir.

Les cristaux, desséchés dans le vide, sont anhydres ; ils sont très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid, plus solubles à chaud. Ils résistent, sans perdre de poids, à une température de 150° pendant plusieurs heures ; ils se décomposent sans fusion préalable à une température plus élevée.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	0 ^{gr} ,800		
Poids de CdO....	0 ,208	<i>Cadmium</i> 22,75	22,92
Poids de matière.	0 ^{gr} ,800		
Poids de AgBr...	0 ,6175	<i>Brome</i> 32,90	32,75
Poids de matière.	0 ^{gr} ,400		
Volume d'azote..	41 ^{cc}	<i>Azote</i> 11,61	11,49
Pression réduite.	760 ^{mm}		
Température....	22°		
Poids de matière.	0 ^{gr} ,400	<i>Carbone</i> 29,38	29,55
Poids de CO ² ...	0 ,431		
Poids de H ² O....	0 ,126	<i>Hydrogène</i> 3,50	3,29

Iodure de cadmium phénylhydrazinique



Pour le préparer, on verse peu à peu 10 gr.,8 de phénylhydrazine, en solution alcoolique à 5 p. 100, dans 560 cc. d'une solution alcoolique à 5 p. 100 d'iodure de cadmium (2 mol. de sel,

pour 1 mol. de phénylhydrazine). La combinaison se sépare sous forme d'un volumineux précipité blanc cristallin, formé de fines aiguilles microscopiques, qu'on lave à l'alcool, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide. Ces cristaux sont anhydres. On les obtient mieux formés et réunis en touffes, par le refroidissement de leur solution aqueuse saturée à chaud.

L'iodure de cadmium phénylhydrazinique est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, à peu près insoluble dans l'éther qui le décompose légèrement, insoluble dans le chloroforme. Mis en suspension dans une quantité d'alcool insuffisante pour le dissoudre et traité par un excès de phénylhydrazine, il se dissout en fixant de nouvelles molécules de cette base. Chauffé jusqu'à 260°, il ne subit aucune altération apparente.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière	0 ^{gr} ,660	<i>Cadmium</i>	19,13	19,24
Poids de CdO..	0 ,1445			
Poids de matière	0 ,500	<i>Iode</i>	43,54	43,57
Poids de AgI...	0 ,403			
Poids de matière	0 ,500			
Volume d'azote..	43 ^{cc} ,2	<i>Azote</i>	9,97	9,64
Pression réduite.	762 ^{mm}			
Température....	23°			

Hyposulfite de cadmium phénylhydrazinique



Ce composé se forme quand on ajoute 2 molécules de phénylhydrazine, en solution à 6 p. 100 dans l'alcool au tiers, à une solution contenant un mélange de sulfate de cadmium (1 molécule) et d'hyposulfite de sodium (1 molécule) ; cette solution doit renfermer 7 p. 100 du premier sel et 5 p. 100 du second. Il se forme un volumineux précipité blanc, constitué par de fines aiguilles cristallines, qu'on recueille sur un filtre et qu'on délait de nouveau dans l'eau. Le précipité, recueilli sur un nouveau filtre, est lavé à l'eau froide, essoré et desséché dans le vide.

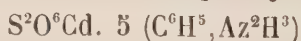
Le composé ainsi obtenu est anhydre ; il est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool à froid, légèrement soluble à

chaud, insoluble dans l'éther et le chloroforme, qui lui enlèvent de la phénylhydrazine. Il dégage des vapeurs de phénylhydrazine vers 160°; il ne fond pas jusqu'à 250°. Il se dissout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et la solution donne peu à peu un dépôt de soufre.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{re} ,000		
Poids de CdO....	0,290	<i>Cadmium</i> 25,37	25,45
Poids de matière..	1,000		
Poids de SO ⁴ Ba..	1,073	<i>Soufre</i> 14,75	14,54
Poids de matière..	0,300		
Poids de CO ²	0,361	<i>Carbone</i> 32,81	32,73

Hyposulfate de cadmium phénylhydrazinique



On obtient cette combinaison par double décomposition, en mélangeant à froid des solutions aqueuses saturées d'hyposulfate manganeux phénylhydrazinique¹ et d'acétate de cadmium phénylhydrazinique. L'hyposulfate de cadmium phénylhydrazinique se dépose peu à peu à l'état cristallisé.

Il est très peu soluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{re} ,500		
Poids de SO ⁴ Ba..	0,269	<i>Soufre</i> 7,41	7,88
		<i>Phénylhydrazine</i> . 65,4	66,4

Azotate de cadmium phénylhydrazinique



Cette combinaison se forme quand on verse, peu à peu et en agitant, une solution alcoolique de phénylhydrazine à 10 % dans une solution alcoolique d'azotate de cadmium à 5 % (4 à 5 mol. de phénylhydrazine pour une d'azotate). Il se fait un volumineux précipité blanc, d'aspect nacré, formé par un feutrage de lamelles

¹ Voir pag. 70.

rhomboïdales, qu'on lave à l'alcool froid, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide.

L'azotate de cadmium phénylhydrazinique ainsi obtenu est soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 185° et se décompose en se boursouflant vers 190° .

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,485	<i>Cadmium</i>	19,87	19,95
Poids de SO ⁴ Cd...	0 ,179			
Poids de matière..	0 ,300	<i>Carbone</i>	38,17	38,61
Poids de CO ²	0 ,420			
Poids de H ² O.....	0 ,125	<i>Hydrogène</i>	4,63	4,29

Formiate de cadmium phénylhydrazinique



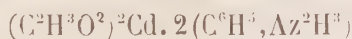
Le formiate de cadmium phénylhydrazinique s'obtient en versant peu à peu 20 centim. cubes de phénylhydrazine dans 200 cent. cubes d'une solution aqueuse bouillante de formiate de cadmium à 10 %. Après avoir maintenu l'ébullition pendant quelques minutes, on filtre à chaud et le liquide abandonne par refroidissement un abondant précipité cristallin, formé de lamelles très minces, qu'on lave à l'eau froide et qu'on dessèche.

Le formiate de cadmium phénylhydrazinique est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, très soluble à chaud, insoluble dans l'éther ; il fond vers 148° en se décomposant.

Analyse du composé :

Analyses du composé.		Trouvé p. 100	Théorie	
Poids de matière..	0 ^{gr} ,500	<i>Cadmium</i>	26,26	26,74
Poids de SO ⁴ Cd...	0 ,244			

Acétate de cadmium phénylhydrazinique



Pour préparer ce composé, on chauffe au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 23 grammes d'acétate de cadmium avec 120 centim. cubes d'une solution alcoolique de phénylhydrazine à 18 %, ce qui correspond sensiblement aux quan-

tités théoriques. Après un quart d'heure d'ébullition, on laisse refroidir. Il se forme au bout de quelques heures quelques amas de cristaux au fond du vase; si on écrase ces amas et qu'on répartisse les cristaux dans le liquide, celui-ci se prend presque aussitôt en une masse formée de cristaux prismatiques très allongés réunis en étoiles. On filtre à la trompe, on lave les cristaux à l'alcool et on les dessèche dans le vide.

L'acétate de cadmium phénylhydrazinique ainsi obtenu est soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud, insoluble dans l'éther, légèrement soluble dans le chloroforme. Il fond à 121° et se décompose à quelques degrés au-dessus.

Analyse du composé :		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de SO^4Cd ..	0 ,460	<i>Cadmium</i>	24,77 25,06
Poids de matière..	0 ^{gr} ,300		
Poids de CO^2	0 ,471	<i>Carbone</i>	42,81 43,08

L'aniline et la toluidine forment avec le chlorure, le bromure, l'iodure et le sulfate de cadmium des combinaisons de même formule que les combinaisons phénylhydraziniques correspondantes, c'est-à-dire renfermant 2 molécules de base organique pour une molécule de sel; l'azotate de cadmium, qui se combine à 5 mol. de phénylhydrazine, forme une combinaison avec 2 mol. d'aniline¹.

La pyridine, outre la combinaison $\text{Cd Br}^2 \cdot 2 \text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$, correspondant à la combinaison phénylhydrazinique, donne le composé $\text{Cd Br}^2 \cdot 6 \text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$; la pipéridine forme aussi avec les sels halogénés du cadmium des combinaisons qui n'ont pas été analysées².

Avec la benzidine et le sulfate de cadmium, j'ai obtenu une combinaison cristallisée anhydre, répondant à la formule $\text{SO}^4\text{Cd} (\text{AzH}^2, \text{C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4, \text{AzH}^2)$, en ajoutant à une solution aqueuse bouillante de benzidine à 1 p. 100 du sulfate de cadmium à

¹ Tombeck; *Comptes rendus*, tom. CXXIV, pag. 961 et 1531, et tom. CXXVI, pag. 967.

² R. Varet; *Comptes rendus*, tom. CXXIV, pag. 1156.

10 p. 100 (poids égaux de benzidine et de sel). La combinaison se sépare immédiatement à l'état cristallisé.

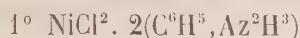
En fait de combinaisons ammoniées des sels de cadmium¹, on connaît les combinaisons des chlorures, bromure et iodure de cadmium avec 2 AzH³ correspondant aux combinaisons phénylhydraziniques, ainsi que les combinaisons de CdCl² avec 1,3,4,5,6 Az H³, et les composés CdBr². 4 Az H³ et CdI². 6 Az H³.

On connaît aussi des combinaisons ammoniées de quelques sels à acide minéral oxygéné : l'hyposulfate de cadmium fixe 4 molécules d'AzH³ au lieu de 5 molécules de phénylhydrazine, le sulfate 4 et 6 au lieu de 2, l'azotate 1 et 6 au lieu de 3.

Il existe enfin une combinaison de Cd Cl² avec 2 molécules d'hydroxylamine.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE NICKEL

Chlorures de nickel phénylhydraziniques



Ce composé s'obtient sous forme de granulations cristallines quand on fait réagir en solutions alcooliques à 5 % les quantités théoriques de chlorure de nickel et de phénylhydrazine. Si on opère en liqueur aqueuse, en versant peu à peu 4 gr. de phénylhydrazine dans 500 cent. cubes d'une solution bouillante de chlorure de nickel à 1,2 %, on obtient, par concentration et refroidissement du liquide, un produit nettement cristallisé, formé de faisceaux de fines aiguilles.

Le chlorure de nickel biphénylhydrazinique est très peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus soluble à chaud, insoluble dans l'éther. Il se décompose à 200°, sans subir de fusion préalable.

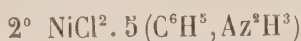
Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	0 ^{gr} ,451	<i>Nickel</i>	17,20	17,05
Poids de NiO. . . .	0 ,099			
Poids de matière.	0 ,250	<i>Chlore</i>	20,28	20,52
Poids de AgCl. . . .	0 ,205			

¹ Dictionnaire de Wurtz et suppléments.

Poids de matière..	0 ^{gr} ,300			
Volume d'azote..	42 ^{cc} ,75	<i>Azote</i>	16,41	16,18
Pression réduite..	758 ^{mm}			
Température	23°			
Poids de matière..	0 ,333	<i>Carbone</i>	41,80	41,62
Poids de CO ²	0 ,511			
Poids de H ² O....	0 ,148	<i>Hydrogène</i>	4,93	4,63

Le chlorure de nickel phénylhydrazinique forme un sel double avec le chlorure de zinc phénylhydrazinique.



Pour obtenir cette combinaison, on verse du chlorure de nickel (1 mol.) en solution alcoolique à 6 % dans un excès de phénylhydrazine (12 mol.). Le chlorure de nickel pentaphénylhydrazinique se dépose sous forme de cristaux bleus (longues lamelles rhomboïdales), qu'on lave à l'alcool, puis à l'éther, pour les débarrasser de l'excès de phénylhydrazine. On essore le produit et on le dessèche dans le vide.

La combinaison ainsi obtenue est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus soluble à chaud, légèrement soluble dans l'éther et dans le chloroforme ; elle perd peu à peu de la phénylhydrazine à 100°. Chauffée sur le bloc de Maquenne, elle devient blanc-verdâtre vers 210°, brunit vers 220°, sans fondre jusqu'à 250°.

Analyse du composé :

			Trouvé p 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000			
Poids de NiO.....	0 ,108	<i>Nickel</i>	8,49	8,66
Poids de matière..	0 ,500			
Poids d'AgCl.....	0 ,2085	<i>Chlore</i>	10,31	10,61
		<i>Phénylhydrazine</i> .	80,09	80,73

Iodure de nickel phénylhydrazinique



Quand on ajoute à 125 cent. cubes d'une solution alcoolique contenant 10 % d'iodure de nickel cristallisé, 6 cent. cubes de phénylhydrazine (soit 2 molécules pour une d'iodure), il ne se forme pas de précipité, même au bout de plusieurs jours. Si on

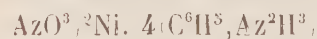
ajoute alors 12 cent. cubes de phénylhydrazine (soit 4 molécules de plus), en les versant peu à peu et en agitant, on obtient un précipité bleu-gris très abondant, formé de petites lamelles cristallines et constitué par de l'iodure de nickel hexaphénylhydrazinique. Le composé ainsi obtenu, lavé à l'alcool et essoré, s'altère à l'air dans l'espace de quelques heures en devenant brun. On l'obtient mieux cristallisé et moins altérable en le faisant recristalliser dans l'eau, où il est très soluble à chaud; il s'en dépose par refroidissement sous forme de prismes et de lames rectangulaires, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide.

L'iodure de nickel phénylhydrazinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid, légèrement soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il se décompose peu à peu au-dessous de 100°, comme presque tous les composés riches en phénylhydrazine.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,500		
Poids de NiO.....	0,040	<i>Nickel</i> 6,29	6,11
Poids de matière..	0,400	<i>Carbone</i> 45,06	45,02
Poids de CO ²	0,661	<i>Hydrogène</i> 5,42	5,00
Poids de H ² O	0,195	<i>Phénylhydrazine</i> . 66,58	67,53

Azotate de nickel phénylhydrazinique



On prépare ce composé en versant rapidement, et en agitant, la quantité théorique de phénylhydrazine dans une solution alcoolique d'azotate de nickel à 20 %. Il se forme, au bout de peu de temps, un précipité cristallin bleu-clair, qui envahit peu à peu toute la masse du liquide; au microscope, le précipité apparaît sous forme de lamelles rhomboïdales très minces. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé à l'alcool, essoré et desséché dans le vide.

L'azotate de nickel phénylhydrazinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid, légèrement soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther. Chauffé à

100°, il s'altère peu à peu, en perdant progressivement de son poids; il se décompose avec déflagration à 141°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.....	0 ^{gr} ,500		
Poids de SO ⁴ Ni (1 ^{er} dosage)	0 ,125	<i>Nickel</i> ..	9,55
— (2 ^e dosage)	0 ,129		9,53
Poids de matière.....	0 ,200		
Volume d'azote.....	39 ^{cc} ,6	<i>Azote</i> ...	22,99
Pression réduite.....	752 ^{mm}		22,78
Température.....	18°		

Sulfates de nickel phénylhydraziniques



Outre la combinaison biphenylhydrazinique, obtenue par Schering en faisant agir en solution aqueuse des quantités de substances voisines de celle qu'indique la formule, le sulfate de nickel forme avec la phénylhydrazine la combinaison $\text{SO}^4\text{Ni. } 3(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ que j'ai obtenue de la façon suivante : on délaie peu à peu du sulfate de nickel très finement pulvérisé (1 molécule) dans un excès de phénylhydrazine (10 molécules); on agite de temps en temps le mélange, qui bleuit peu à peu et prend au bout d'une heure la consistance d'une pâte très ferme. On abandonne le mélange à lui-même pendant un ou deux jours et on l'épuise ensuite par de l'alcool pour enlever l'excès de phénylhydrazine; on essore et on dessèche le résidu, qui est constitué par du sulfate de nickel pentaphénylhydrazinique.

Cette combinaison est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui l'abandonne par évaporation sous forme de tables rectangulaires, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Elle perd peu à peu de la phénylhydrazine à 100°; elle ne fond pas quand on la chauffe peu à peu jusqu'à 250°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de SO ⁴ Ba...	0 ,355	<i>Soufre</i>	4,87
			4,61
Poids de matière..	1 ,000	<i>Nickel</i>	8,89
Poids de SO ⁴ Ni...	0 ,234		8,45
		<i>Phénylhydrazine.</i>	76,5
			77,69

Hypophosphite de nickel phénylhydrazinique

L'hypophosphite de nickel phénylhydrazinique s'obtient en ajoutant à froid la quantité théorique de phénylhydrazine à une solution aqueuse au dixième d'hypophosphite de nickel, obtenue elle-même par double décomposition entre l'hypophosphite de baryum et le sulfate de nickel. L'addition de la phénylhydrazine détermine un précipité blanc-verdâtre peu abondant, qu'on sépare par le filtre et qu'on rejette. On réduit le filtratum au tiers environ de son volume, par évaporation au bain-marie vers 50°. L'hypophosphite de nickel phénylhydrazinique cristallise pendant l'évaporation en prismes et en lames rhomboïdales, formant des amas bleu-verdâtre adhérent aux parois du vase.

Ce composé est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud, très peu soluble dans l'alcool ; par l'action de la chaleur, il jaunit vers 170° sans fondre ni subir de décomposition vive jusqu'à 250°.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000	<i>Nickel</i>	14,15	14,48
Poids de NiO.....	0 ,180			
Poids de matière..	0 ,858	<i>Phosphore</i>	14,85	15,32
Poids de Ph ² O ² Mg ²	0 ,457			
		<i>Phénylhydrazine</i> .	52,10	53,39

Acétate de nickel phénylhydrazinique

Pour obtenir ce composé, on chauffe pendant une demi-heure au bain marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange composé de 18 grammes d'acétate de nickel, de 28 cent. cubes de phénylhydrazine et de 100 cent. cubes d'alcool à 95°. Le sel se dissout entièrement en donnant un liquide vert-foncé, qui ne laisse rien déposer par le refroidissement. Si on agite énergiquement avec une baguette de verre une petite portion du liquide, on obtient un peu de précipité qui, ajouté au reste du

liquide, détermine la séparation de la combinaison sous forme d'une masse bleu-clair, tapissant les parois et le fond du flacon; la séparation est très lente, elle dure plusieurs jours. Le précipité, qui est de l'acétate de nickel phénylhydrazinique, présente au microscope des formes prismatiques très nettes, au milieu de masses confusément cristallisées; on le lave à l'alcool et à l'éther et on le dessèche dans le vide.

Il constitue une poudre bleu-verdâtre peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, notablement soluble dans le chloroforme. Par l'action de la chaleur, il jaunit vers 140° et brunit ensuite jusqu'à 260°, sans fondre.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	1 ^{gr} ,000			
Poids de SO ⁴ Ni..	0 ,315	<i>Nickel</i>	11,97	11,71
Poids de substance	0 ^{gr} ,500			
Volume d'azote..	72 ^{cc}			
Pression réduite.,	758 ^{mm}	<i>Azote</i>	16,91	16,78
Température	17°			

Les sels de nickel ont une tendance à donner des combinaisons plus riches en phénylhydrazine que les autres sels de la série magnésienne déjà décrits ou à décrire; par exemple, l'iodure de nickel fixe 6 molécules et ne se combine pas à 2 molécules, alors que tous les autres iodures se combinent à 2 molécules, et que certains, comme l'iodure de zinc ou de manganèse, forment en outre une combinaison plus riche, mais avec 5 molécules de phénylhydrazine seulement. Le sulfate de nickel fixe 2 ou 5 molécules de phénylhydrazine, tandis que les autres sulfates n'en fixent que deux, à l'exception du sulfate de cobalt, qui en fixe 2 ou 4. Pour les azotates, l'azotate de nickel phénylhydrazinique est à 4 molécules, alors que les autres azotates sont à 3 ou à 2 (azotate de cobalt). Enfin, pour les acétates, tandis que les divers acétates de la série magnésienne se combinent à 2 molécules de phénylhydrazine, celui de nickel fixe 3 molécules de cette base.

Cette tendance des sels de nickel à s'unir de préférence à un grand nombre de molécules de base se retrouve pour certaines

combinaisons ammoniées et pour des combinaisons avec des bases organiques autres que la phénylhydrazine.

On ne connaît qu'un petit nombre de combinaisons des sels de nickel avec les bases organiques.

Le chlorure de nickel se combine avec 2 molécules d'aniline, comme avec la phénylhydrazine, le sulfate de nickel avec 6 molécules, au lieu de 2 ou 5 molécules de phénylhydrazine¹.

R. Varet² a décrit ou signalé des combinaisons formées par les sels halogènes du nickel avec la pyridine et la pipéridine, notamment $\text{Ni Br}^2 \cdot \text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$.

Kournakof³ a isolé récemment une combinaison de chlorure de nickel avec 3 molécules d'éthylène-diamine.

Avec la benzidine, isomère de la diphénylhydrazine, j'ai obtenu, en opérant avec des solutions dans l'alcool absolu et avec de l'azotate de nickel desséché, un azotate de nickel benzidinique cristallisé, décomposable par l'eau.

Les combinaisons ammoniées des sels de nickel sont inscrites dans le tableau suivant avec les combinaisons phénylhydraziniques correspondantes :

	$\text{NiCl}^2 \cdot 6 \text{AzH}^3$	$\text{NiCl}^2 \cdot 2 \varphi$ et	$\text{NiCl}^2 \cdot 5 \varphi$
$\text{NiI}^2 \cdot 4 \text{AzH}^3$ et	$\text{NiI}^2 \cdot 6 \text{AzH}^3$	$\text{NiI}^2 \cdot 6 \varphi$	
$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 4 \text{AzH}^3$ et	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6 \text{AzH}^3$	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 2 \varphi$ et	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 5 \varphi$
$\text{Az}^2\text{O}^6\text{Ni} \cdot 4 \text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$		$\text{Az}^2\text{O}^6\text{Ni} \cdot 4 \varphi$	

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE COBALT

Chlorures de cobalt phénylhydraziniques

1° $\text{CoCl}^2 \cdot 2(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^3\text{H}^3)$

Ce premier composé s'obtient en traitant du chlorure de cobalt en solution alcoolique à 5 % par la quantité théorique de phénylhydrazine en solution alcoolique à 25 % ; la combinaison se

¹ *Comptes Rendus*, tom. CXXVI, pag. 969.

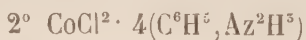
² *Ibidem*, tom. CXXIV, pag. 1156.

³ *Bul. Soc. Chim.*, 1899, tom. XXII, pag. 580.

sépare sous forme d'un précipité mauve gélatineux, qu'on lave à l'alcool et qu'on dessèche dans le vide. En opérant en solution aqueuse, on obtient le composé à l'état cristallisé; pour cela, on verse peu à peu et en agitant 16 gram. de phénylhydrazine (1,5 molécule), dans 700 centim. cubes d'une solution bouillante de chlorure de cobalt cristallisé à 3 % (environ 1 molécule de sel). On filtre le liquide bouillant et on évapore le filtratum; le chlorure de cobalt biphénylhydrazinique se dépose sous forme de boules épinenses très dures, constituées par des amas radiés de fines aiguilles. Ce composé est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	0 ^{gr} ,500		
Poids de AgCl.....	0 ,411	<i>Chlore</i>	20,32 20,52
		<i>Phénylhydrazine</i>	61,6 62,43



Le chlorure de cobalt tétraphénylhydrazinique se forme quand on ajoute, en agitant, 6 grammes de $\text{CoCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ (1 molécule), en solution alcoolique à 10 %, à 50 centimètres cubes de phénylhydrazine, soit environ 20 molécules. Il se forme un précipité qui se dissout par l'agitation; au bout d'une minute ou deux, le liquide se prend en une masse rose de cristaux prismatiques. Ces cristaux, recueillis sur un filtre et débarrassés de l'excès de phénylhydrazine par des lavages à l'alcool, bien essorés et desséchés dans le vide, répondent par leur composition à la formule ci-dessus.

Le composé est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; il s'altère rapidement à l'air en devenant brun, surtout quand il est humide ou imprégné d'alcool. Quand on le chauffe peu à peu jusqu'à 250°, il ne subit d'autres changements apparents que quelques changements de teinte.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Matière.....	0 ^{gr} ,500		
AgCl.....	0 ,255	<i>Chlore</i>	12,60 12,61
Matière.....	0 ,500		
SO ⁴ Co.....	0 ,140	<i>Cobalt</i>	10,64 10,45
		<i>Phénylhydrazine</i> .	75,8 76,94

Bromures de cobalt phénylhydraziniques**1° CoBr^2 . 2 $(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$**

Le bromure de cobalt biphénylhydrazinique s'obtient en versant 50 cent. cubes d'une solution alcoolique de phénylhydrazine à 20 % dans 100 cent. cubes d'une solution alcoolique de bromure de cobalt à 10 %, soit environ 2 molécules de phénylhydrazine pour 1 de sel. Le composé se dépose presque immédiatement sous forme de petits disques rosés adhérant aux parois du vase. Examinés au microscope, quelques-uns de ces disques apparaissent comme formés par la réunion de fines aiguilles ; d'autres présentent une surface absolument lisse.

Le précipité, lavé à l'alcool, essoré et desséché dans le vide, passe du rose au bleu clair. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid ; il ne fond pas quand on le chauffe jusqu'à 250°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	0 ^{gr} ,500		
Poids de SO^4Co	0 ,192	<i>Cobalt</i> 13,68	13,52
		<i>Phénylhydrazine</i> . 48,8	49,73

2° CoBr^2 . 5 $(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$

Pour obtenir le bromure de cobalt pentaphénylhydrazinique, on ajoute 50 cent. cubes d'une solution au dixième de bromure de cobalt à 50 cent. cubes de phénylhydrazine, ce qui correspond à 1 molécule de bromure pour 20 de phénylhydrazine. Il ne se forme pas de précipité immédiat, mais, au bout d'une demi-heure, le composé se dépose peu à peu sous forme de beaux prismes orthorhombiques roses. Le produit, lavé à l'alcool pour enlever l'excès de phénylhydrazine, essoré et desséché dans le vide, reste rose.

Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il ne fond pas quand on le chauffe progressivement jusqu'à 250°. Il s'altère en peu de jours au contact de l'air, en devenant brun-noirâtre.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	1 ^{gr} ,000		
Poids de SO ⁴ Co....	0 ,198	<i>Cobalt</i> 7,52	7,77
		<i>Phénylhydrazine</i> 70,4	71,2

Sulfates de cobalt phénylhydraziniques

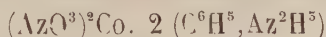
Le sulfate de cobalt biphénylhydrazinique SO⁴Co. 2 (C⁶H⁵, Az²H³) a été obtenu par Scherning (loc. citat.), en ajoutant de la phénylhydrazine à une solution aqueuse chaude de sulfate cobalt, filtrant et laissant refroidir.

J'ai obtenu le composé SO⁴Co. 4 (C⁶H⁵, Az²H³) de la façon suivante : on délaie à froid 14 gr. de sulfate de cobalt cristallisé, réduit en poudre très fine, dans 50 cent. cubes de phénylhydrazine (soit environ 10 molécules pour une de sulfate). On agite le mélange pendant une demi-heure environ, jusqu'à ce qu'il ait pris une consistance pâteuse, et on l'abandonne à lui-même pendant 24 heures pour laisser s'achever la combinaison. La masse, qui a pris une consistance très ferme, est ensuite délayée dans l'alcool ; la partie solide, qui est du sulfate de cobalt tétraphénylhydrazinique, est recueillie sur un filtre, lavée à l'alcool, essorée soigneusement et desséchée dans le vide.

Le composé ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau froide, d'où il se dépose, par évaporation à froid, sous forme de cristaux prismatiques courts, formant des amas globuleux ou en forme de sablier. Il est à peu près insoluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme. Chauffé jusqu'à 250°, il ne subit d'autres changements apparents que quelques changements de teinte.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	1 ^{gr} ,000		
Poids de SO ⁴ Ba..	0 ,389	<i>Soufre</i> 5,34	5,45
Poids de matière.	1 ,000		
Poids de SO ⁴ Co..	0 ,252	<i>Cobalt</i> 9,59	10
		<i>Phénylhydrazine</i> 72,4	73,6

Azotate de cobalt phénylhydrazinique

Lorsqu'à 200 cent. cubes d'une solution aqueuse d'azotate de cobalt à 10 %, on ajoute 400 cent. cubes d'alcool à 95°, puis 20 cent. cubes de phénylhydrazine (environ 5 molécules pour 1 molécule d'azotate de cobalt), il se forme, au bout de très peu de temps, un précipité cristallin d'azotate de cobalt phénylhydrazinique, formé de fines aiguilles microscopiques groupées en étoiles. On lave le précipité, recueilli sur un filtre, avec de l'alcool à 40° centésimaux, on l'essore et on le dessèche dans le vide.

Le composé ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre rose, peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus soluble à chaud, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Chauffé sur le bloc de Maquenne, il devient bleu vers 210°, mais ne fond pas jusqu'à 250°; chauffé sur une lame de platine, il déflagre.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de la matière.	0 ^{sr} ,500		
Poids de SO^4Co . .	0 ,198	<i>Cobalt</i> 14,89	14,72
Poids de la matière.	0 ,284	<i>Carbone</i> 35,81	36,11
Poids de CO^2	0 ,383	<i>Hydrogène</i> 4,30	4,01
Poids de H^2O	0 ,110	<i>Phénylhydrazine</i>	53,8 54,17

Acétate de cobalt phénylhydrazinique

Pour obtenir ce composé, on chauffe au bain-marie pendant un quart-d'heure, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange composé de 20 gr. de phénylhydrazine, 20 gr. d'acétate de cobalt (environ 1 molécule de sel pour 2,5 molécules de phénylhydrazine) et 100 cent. cubes d'alcool. Le liquide, filtré à chaud pour le débarrasser d'un léger trouble, donne par refroidissement des cristaux prismatiques d'acétate de cobalt phénylhydrazinique, formant des amas hémisphériques de plusieurs millimètres de dia-

mètre, accolés aux parois du vase; la séparation du composé dure plusieurs jours.

Les cristaux, lavés à l'alcool, essorés et desséchés dans le vide, forment une poudre rose-violacé, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud mais avec légère décomposition; ils sont solubles dans l'alcool, notablement solubles dans le chloroforme. Chauffé lentement sur le bloc de Maquenne, l'acétate de cobalt phénylhydrazinique devient violet foncé vers 110° et se décompose vers 160° sans fusion préalable; mais, si l'on dépose un peu de substance sur le bloc préalablement chauffé à 125° , elle fond immédiatement.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière....	1 ^{gr} ,000		
Poids de SO^4Co	0 ,385	<i>Cobalt</i>	14,63 14,95
		<i>Phénylhydrazine</i>	54,3 55,00

Il existe un certain nombre de combinaisons analogues aux combinaisons phénylhydraziniques, formées par les sels cobalteux avec les bases organiques, l'ammoniaque et l'hydroxylamine.

Le chlorure de cobalt, qui se combine à 2 et à 4 molécules de phénylhydrazine, s'unit à 2 molécules d'aniline, à 2 et à 4 molécules de pyridine et de quinoléine ¹, à 4 molécules d' AzH^3 , et à 2 d'hydroxylamine.

Le bromure de cobalt se combine à 6 molécules d' AzH^3 , au lieu de 2 ou 5 molécules de phénylhydrazine.

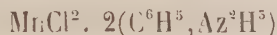
Au sulfate de cobalt tétraphénylhydrazinique correspondent les combinaisons SO^4Co . 4 (C^6H^5 , AzH^2) ² et SO^4Co . 6 AzH^3 .

Avec la benzidine, j'ai obtenu une combinaison bleue de chlorure de cobalt benzidinique, cristallisée, anhydre, répondant à la formule 2CoCl^2 . 3 (AzH^2 , C^6H^4 - C^6H^4 , AzH^2). Ce composé, qui a été obtenu avec des solutions alcooliques (alcool absolu), est décomposé par l'eau en chlorure de cobalt et benzidine.

¹ On connaît également le composé 2CoCl^2 . $5\text{C}^9\text{H}^7\text{Az} + \text{H}^2\text{O}$.

² *Comptes rendus*, tom. CXXVI, pag. 969.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE MANGANÈSE

Chlorure de manganèse phénylhydrazinique

Quand on ajoute 20 grammes de phénylhydrazine en solution alcoolique à 20 p. 100 à 200 cc. d'une solution alcoolique au dixième de chlorure manganoux (soit 1 molécule environ de sel pour 5 molécules de phénylhydrazine), il se forme un abondant précipité blanc cristallisé de chlorure de manganèse phénylhydrazinique, qu'on lave à l'alcool, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide. Le précipité est constitué par de fines aiguilles microscopiques formant des boules épineuses.

Le composé ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à froid, insoluble dans l'éther. Par l'action de la chaleur, il brunit à partir de 210° jusqu'à 260°, sans fondre.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	0 ^{gr} ,500		
Poids de AgCl.....	0 ,417	<i>Chlore</i> 20,60	20,77
		<i>Phénylhydrazine</i> 62,80	63,20

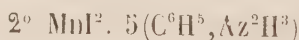
Iodures manganoux phénylhydraziniques

En ajoutant la quantité théorique de phénylhydrazine à de l'iodure manganoux en solution à 20 % dans l'alcool à 95° centésimaux, il se dépose de l'iodure manganoux phénylhydrazinique sous forme de masses cristallines, mais très lentement et en faible quantité. On obtient un meilleur rendement en ajoutant au mélange son volume d'éther à 65°, après avoir préalablement versé un léger excès de phénylhydrazine (0,5 molécule), pour éviter toute précipitation par l'éther d'iodure manganoux non combiné. Il se forme alors un précipité de fines aiguilles prismatiques, qu'on lave avec un mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'éther, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide.

Le composé ainsi obtenu est anhydre ; très soluble dans l'eau et dans l'alcool, il est presque complètement insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Chauffé à l'air, il noircit sans fondre vers 220°, puis se ramollit et se décompose en donnant des vapeurs d'iode et en laissant un résidu noir d'oxyde de manganèse.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,500		
Poids de Mn^3O^4 ...	0 ,074		
Poids de matière..	0 ,400		
Poids de CO^2	0 ,106		
Poids de H^2O	0 ,132		
	<i>Manganèse</i>	10,66	10,48
	<i>Carbone</i>	27,68	27,49
	<i>Hydrogène</i>	3,66	3,05
	<i>Phénylhydrazine</i>	40,28	41,23

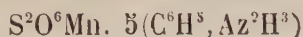


Pour obtenir cette combinaison, on verse rapidement à froid, en agitant, 15 centim. cubes d'une solution alcoolique d'iode de manganèse à 50 %, dans 55 centim. cubes de phénylhydrazine ; ces quantités correspondent environ à 1 molécule de sel manganoux pour 12 molécules de phénylhydrazine. Le mélange se prend au bout de très peu de temps en une masse cristalline d'iode manganoux pentaphénylhydrazinique, formée de tables rectangulaires à angles légèrement arrondis. Ces cristaux sont lavés avec peu d'alcool, essorés avec grand soin et desséchés dans le vide.

Le produit ainsi obtenu est peu soluble dans l'alcool ; traité par un peu d'eau froide, il est décomposé avec mise en liberté de phénylhydrazine qui se réunit au fond du verre et qui se dissout quand on ajoute un excès d'eau. L'éther décompose également le composé en lui enlevant de la phénylhydrazine. Par la chaleur, le composé brunit et se décompose à 225°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de Mn^3O^4 ..	0 ,086		
	<i>Manganèse</i>	6,20	6,48
	<i>Phénylhydrazine</i>	64,00	63,60

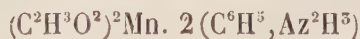
Hyposulfate manganeux phénylhydrazinique

Ce composé a été obtenu en versant 20 centimètres cubes de phénylhydrazine dans 140 centim. cubes d'une solution chaude (vers 80°) d'hyposulfate manganeux cristallisé à 20 ‰, ce qui correspond à 2 molécules seulement de phénylhydrazine pour 1 molécule d'hyposulfate. Le liquide, filtré chaud pour le débarrasser d'un léger trouble, donne par refroidissement lent un abondant précipité d'hyposulfate manganeux pentaphénylhydrazinique, constitué par des lamelles rhomboïdales très minces de plusieurs centimètres de longueur; le précipité est lavé à l'eau froide, essoré et desséché dans le vide.

Le composé ainsi obtenu est anhydre, peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus soluble à chaud; l'éther et le chloroforme lui enlèvent à froid de la phénylhydrazine. Par l'action de la chaleur, il jaunit à partir de 125° sans fondre jusqu'à 250°.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000	<i>Manganèse</i>	7,20	7,28
Poids de Mn^3O^4 .	0 ,100			
Poids de matière..	1 ,000	<i>Soufre</i>	8,27	8,47
Poids de SO^4Ba ..	0 ,595			
		<i>Phénylhydrazine</i>	71,00	71,52

Acétate de manganèse phénylhydrazinique

On prépare ce composé en chauffant au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange formé de 14 gr. d'acétate de manganèse, de 34 gr. de phénylhydrazine et de 80 cent. cubes d'alcool à 95°, ce qui correspond à 4 molécules environ de phénylhydrazine pour une de sel. Le liquide, devenu limpide, est refroidi vers 10°. On détermine la cristallisation de la combinaison par l'addition de quelques cristaux provenant de l'évaporation d'une goutte du mélange. La séparation du composé dure plusieurs jours; les cristaux obtenus sont constitués par des pris-

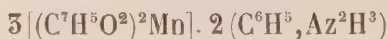
mes clinorhombiques. Ces cristaux sont lavés à l'alcool refroidi à 0°, essorés et desséchés dans le vide.

L'acétate de manganèse phénylhydrazinique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, même à froid. Il fond vers 97° et se décompose en se boursoffant à la température de 100°.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000	<i>Manganèse</i>	13,69	14,12
Poids de Mn ² O ³ ...	0 ,190			
Poids de matière..	0 ,300	<i>Carbone</i>	49,90	49,37
Poids de CO ²	0 ,549			

Benzoate de manganèse phénylhydrazinique



Ce composé a été obtenu en ajoutant à froid 10 cent. cubes de phénylhydrazine à un mélange de 15 grammes de benzoate de manganèse en poudre (1 molécule pour 2 de phénylhydrazine) et de 50 cent. cubes d'alcool à 95 %. Le liquide devient peu à peu limpide par l'agitation ; au bout de quelques minutes, il donne naissance à un abondant précipité, formé de longues aiguilles microscopiques enchevêtrées, constitué par du benzoate de manganèse phénylhydrazinique. Ce précipité est lavé à l'alcool froid, essoré et desséché dans le vide.

Le composé ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, même à chaud, très peu soluble dans l'éther et dans le benzène qui lui enlèvent de la phénylhydrazine. Chauffé, il brunit vers 180°, puis se transforme en une masse noire. Le composé brunit aussi peu à peu à froid, surtout à l'air et à la lumière.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	1 ^{gr} ,000	<i>Manganèse</i>	14,84	14,90
Poids de Mn ² O ³ .	0 ,206			
Poids de matière.	0 ,500	<i>Azote</i>	5,01	5,06
Volume d'azote..	21 ^{cc} ,5			
Pression réduite..	762 ^{mm}			
Température....	20°,5			
		<i>Phénylhydrazine.</i>	20,0	19,5

Les combinaisons ammoniées du manganèse sont très peu connues ; on n'a décrit qu'un sulfate manganeux ammoniacal instable $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 4 \text{AzH}^3$. Aucune combinaison des sels de manganèse avec les bases organiques n'a été décrite, si ce n'est celle du chlorure avec l'aniline et la toluidine.

Les sels des métaux de la série magnésienne forment aussi des combinaisons cristallisées avec l'hydrazine et avec les naphtylhydrazines.

L'acide phénylhydrazine-para-sulfonique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^3\text{H}) \text{AzH}-\text{AzH}^2$ ne se combine pas avec les sels de la série magnésienne, bien qu'il renferme encore le groupement AzH^2 . Il en est de même des sels de potassium et de sodium de cet acide ; leurs solutions, ajoutées à des solutions à 10 % de chlorure de zinc ou de chlorure de nickel, donnent par double décomposition des phénylhydrazine-para-sulfonates de zinc ou de nickel cristallisés.

DEUXIÈME PARTIE

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS DE LITHIUM, DE CALCIUM, DE STRONTIUM, DE BARYUM, DE CUIVRE ET D'ARGENT

COMBINAISONS DES SELS DE LITHIUM AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE

Chlorure de lithium phénylhydrazinique



Pour obtenir ce composé, on mélange à froid 50 centimètres cubes d'une solution alcoolique de chlorure de lithium à 18 % et 50 centimètres cubes de phénylhydrazine, soit 1 molécule de sel pour 2,5 molécules de phénylhydrazine. La séparation du composé n'a pas lieu spontanément ; on la provoque en ajoutant au liquide les cristaux obtenus par l'évaporation au bain-marie de quelques gouttes de liquide. Il se forme peu à peu un précipité peu abondant de chlorure de lithium phénylhydrazinique, cristallisé en lamelles rhomboïdales, qu'on lave rapidement à l'éther et qu'on dessèche dans le vide.

Le composé ainsi obtenu est déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond vers 150°, après avoir perdu de la phénylhydrazine.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,525		
Poids de AgCl....	0 ,288		
	<i>Chlore</i>	13,56	13,70
	<i>Phénylhydrazine</i>	82,3	83,59

Bromure de lithium phénylhydrazinique

Ce composé a été obtenu en chauffant au bain-marie, pendant une demi-heure, avec réfrigérant ascendant, un mélange composé de 22 grammes de bromure de lithium, 25 centimètres cubes d'alcool à 95° et 55 grammes de phénylhydrazine (2 molécules pour 1 molécule de bromure de lithium) ; le sel se dissout entièrement. Par refroidissement, on obtient une abondante cristallisation de bromure de lithium phénylhydrazinique, sous forme de grandes tables rhomboïdales minces, analogues aux cristaux de cholestérine. Ces cristaux, recueillis sur un filtre, sont lavés à l'éther, essorés et desséchés.

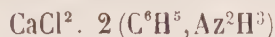
Le composé ainsi obtenu est déliquescent, très soluble dans l'alcool, surtout à chaud, insoluble dans l'éther. Chauffé sur le bloc de Maquenne dans une cavité recouverte d'une lamelle, il dégage des vapeurs qui viennent se condenser sur la lamelle à partir de 90° ; la condensation devient très abondante vers 160°, puis la masse fond et se décompose à 190°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,030		
Poids de AgBr....	0 ,638		
	<i>Brome</i>	26,36	26,40
	<i>Phénylhydrazine</i> .	70,1	71,29

M. Bonnefoi ¹ a obtenu des combinaisons analogues du chlorure de lithium avec 1, 2, 3 et 4 molécules d'AzH³ et avec 1, 2, 3 et 4 molécules de méthylamine.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS HALOGÉNÉS
DES MÉTAUX ALCALINO TERREUX

Chlorure de calcium phénylhydrazinique

Quand on ajoute peu à peu 30 grammes de phénylhydrazine à 100 centimètres cubes d'une solution alcoolique de chlorure

¹ Comptes rendus. Tom. CXXIV, pag. 771 et CXXVII, pag. 516.

de calcium à 15 p. 100 (1 molécule de sel pour 2 molécules de phénylhydrazine), il se forme un précipité cristallin. Le précipité se dissout presque entièrement quand on porte le liquide à l'ébullition ; celui-ci, filtré à chaud, donne par refroidissement de beaux cristaux de chlorure de calcium phénylhydrazinique, constitués par des tables rhomboïdales. On les lave à l'alcool, on les essore et on les dessèche dans le vide.

La combinaison ainsi obtenue est anhydre ; très soluble dans l'eau, mais non déliquescente, elle est soluble dans l'alcool surtout à chaud, insoluble dans l'éther anhydre ; elle ne se décompose pas à 100°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	0 ^{gr} ,500		
Poids de AgCl. . .	0,434	<i>Chlore</i> 21,46	21,71
Poids de matière.	0 ^{gr} ,490		
Poids de SO ⁴ Ca. .	0,207	<i>Calcium</i> 12,41	12,25
		<i>Phénylhydrazine</i> . 66,7	66,05

Bromure de calcium phénylhydrazinique



Pour obtenir cette combinaison, on ajoute la quantité théorique de phénylhydrazine à du bromure de calcium dissous dans son poids d'eau. Le mélange donne par évaporation à froid dans l'air sec de longues aiguilles qu'on essore, qu'on lave rapidement à l'éther anhydre et qu'on dessèche dans le vide.

Le bromure de calcium phénylhydrazinique ainsi obtenu fond et se décompose à 100°, ce qui ne permet pas de déceler ni de doser l'eau de cristallisation, mais, d'après les dosages de brome, de calcium et de phénylhydrazine effectués, la combinaison doit contenir 3 molécules d'eau de cristallisation.

Ce composé est très soluble dans l'eau, mais non déliquescent, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans la benzine, qui lui enlève de la phénylhydrazine.

Analyse du composé :

		Trouvé pour 100	Théorie p. $\text{CaBr}^2, 4(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$	
			+ 3 H^2O	anhydre
Poids de matière	0 ^{gr} ,500	<i>Calcium</i>	5,82	5,83
Poids de SO^4Ca .	0 ,099			
Poids de matière	1 ,000	<i>Brome.</i>	23,32	23,30
Poids de $\text{AgBr}.$	0 ,548			
		<i>Phénylhydrazine</i>	62,5	63
				68,3

Iodure de strontium phénylhydrazinique



L'iodure de strontium forme avec la phénylhydrazine une combinaison que l'on obtient de la façon suivante : on ajoute 40 cent. cubes de phénylhydrazine (4 molécules) à une solution de 35 gr. d'iodure de strontium anhydre (1 molécule) dans 35 cc. d'alcool à 50 %. Le mélange est évaporé à froid dans le vide sec jusqu'à cristallisation. Quand les cristaux sont suffisamment abondants, mais qu'ils baignent encore dans les eaux-mères, on les essore soigneusement entre des doubles de papier à filtre et on les dessèche dans le vide.

La combinaison ainsi obtenue est déliquescente, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène qui la décomposent peu à peu en lui enlevant de la phénylhydrazine. Elle se décompose à 100°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,920	<i>Strontium</i>	11,24
Poids de $\text{SO}^4\text{Sr}.$	0 ,217		
		<i>Phénylhydrazine.</i>	55,9
			54,8

Le chlorure de strontium *anhydre* se combine directement avec la phénylhydrazine, mais la combinaison est facilement détruite par l'eau, qui dissout le chlorure de strontium, et par les dissolvants organiques usuels, qui lui enlèvent de la phénylhydrazine.

Le bromure de strontium anhydre s'unit directement aussi à la phénylhydrazine ; quand on chauffe 50 grammes de chaque substance avec 100 cc. d'alcool, on obtient un liquide homogène qui,

par refroidissement à 0°, laisse déposer abondamment une combinaison cristallisée, sous forme d'aiguilles courtes libres ou groupées en étoiles. Cette combinaison contient 1 molécule de bromure de strontium pour 2 molécules de phénylhydrazine ; elle est déliquescente, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther qui, au bout d'un certain temps, lui enlève de la phénylhydrazine.

Si, dans la préparation précédente on remplace l'alcool par la moitié de son volume d'eau, on obtient une combinaison de bromure de strontium phénylhydrazinique hydratée, à laquelle l'éther et le benzène enlèvent très rapidement la phénylhydrazine.

Bromure de baryum phénylhydrazinique



Les sels halogénés de baryum se comportent avec la phénylhydrazine comme les sels de strontium. Tandis que le chlorure de baryum ne se combine à la phénylhydrazine que s'il est anhydre et que la combinaison est immédiatement détruite par l'eau et par les dissolvants organiques usuels, le bromure de baryum forme, ainsi que l'iodure, des combinaisons cristallisées plus stables.

Le bromure de baryum phénylhydrazinique a été obtenu en ajoutant 20 gram. de phénylhydrazine à une solution de 17 gram. de bromure de baryum cristallisé dans 25 cent. cubes d'eau ; ces quantités correspondent sensiblement à 4 molécules de phénylhydrazine pour une de sel. Le mélange obtenu, filtré pour le débarrasser d'un léger trouble, est évaporé dans le vide sec ; le bromure de baryum phénylhydrazinique cristallise peu à peu. Quand la masse a pris la consistance d'une pâte peu épaisse, on essore très soigneusement les cristaux et on les dessèche dans le vide sec pendant 48 heures.

Le composé ainsi obtenu est cristallisé en prismes et en tables rhomboïdales très minces ; il est extrêmement soluble dans l'eau, mais non déliquescent, très soluble dans l'alcool. L'éther le décompose à froid en lui enlevant de la phénylhydrazine. Chauffé sur le bloc de Maquenne, la cavité recouverte d'une lamelle couvre-objet, il émet dès la température de 135° des vapeurs qui vien-

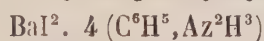
nent se condenser en gouttelettes sur la lamelle ; il se décompose rapidement sans fondre à 220° .

Analyse du composé :

		Trouvé pour 100	Théorie p. $\text{BaBr}^2.2(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$	
			+ H^2O	anhydre
Poids de matière 1^{re} ,000	<i>Baryum</i>	25,64	25,80	26,70
Poids de SO^4Ba . 0 ,436				
Poids de matière 0 ,500	<i>Brome.</i>	30,21	30,13	31,19
Poids de AgBr . 0 ,355				
	<i>Phénylhydrazine</i>	41,5	40,67	42,11

L'eau de cristallisation n'a pas pu être dosée directement, car le composé perd peu à peu de la phénylhydrazine à 100° ; mais les cristaux paraissent perdre en même temps de l'eau de cristallisation à cette température, car ils deviennent assez vite opaques.

Iodure de baryum phénylhydrazinique



Ce composé se prépare en dissolvant 20 grammes d'iodure de baryum cristallisé dans 10 cent. cubes d'eau et en ajoutant à cette solution 20 grammes de phénylhydrazine, soit environ 4 molécules pour 1 molécule d'iodure de baryum. On filtre le mélange, pour le débarrasser d'un léger trouble, et on l'évapore dans le vide sec. Il se forme peu à peu sur les bords de la capsule des cristaux d'iodure de baryum phénylhydrazinique qui grimpent et finissent par déborder la capsule. Quand il ne reste plus au fond que quelques centimètres cubes de liquide, on triture les cristaux dans ce liquide de façon à avoir une pâte bien homogène, qu'on essore ensuite avec le plus grand soin entre des doubles de papier à filtre. Les cristaux ainsi obtenus apparaissent au microscope sous forme de petites tables très allongées et très minces, voisines du rectangle. Ces cristaux s'effleurissent quand on les dessèche dans le vide sec pendant 48 heures à la température ordinaire ; ils sont alors anhydres et répondent à la formule donnée plus haut.

L'iodure de baryum phénylhydrazinique est extrêmement soluble dans l'eau et même déliquescent dans l'air saturé de vapeur

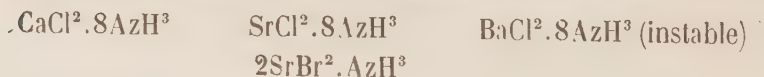
d'eau ; projeté dans l'eau, il tournoie très rapidement à la surface avant de se dissoudre. Ce composé est aussi extrêmement soluble dans l'alcool ; l'éther le dédouble à froid en dissolvant la phénylhydrazine. Chauffé sur le bloc de Maquenne dans une cavité recouverte par une lamelle couvre-objet, il dégage des vapeurs qui à 110° se condensent sur la lamelle ; la condensation est très abondante à 130° ; le corps devient pâleux et se décompose ensuite.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{er} ,226		
Poids de SO ⁴ Ba..	0,347	<i>Baryum</i>	16,64
Poids de matière..	1 ^{er} ,000		
Poids de AgI....	0,568	<i>Iode</i>	30,68
		<i>Phénylhydrazine</i> .	51,1
			52,49

Le fluorure, le sulfate et l'azotate de calcium ne se combinent pas avec la phénylhydrazine.

On connaît un certain nombre de combinaisons ammoniées des sels halogénés des métaux alcalino-terreux, analogues aux combinaisons phénylhydraziniques qui viennent d'être décrites, ce sont :



Avec l'hydroxylamine le chlorure de baryum donne le composé $\text{BaCl}^2.2\text{AzH}^3\text{O}$. — Quant aux combinaisons avec les bases organiques, Varet¹ a signalé l'existence de combinaisons des iodures alcalino-terreux avec la pipéridine et avec la quinoléine ; on connaît aussi une combinaison de chlorure de calcium avec l'aniline.

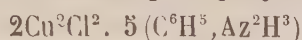
COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SELS CUIVREUX

La phénylhydrazine forme des combinaisons cristallisées avec les sels cuivreux ; ces combinaisons sont à peu près insolubles dans l'eau froide, plus ou moins solubles dans les solutions d'hyposulfite de sodium, insolubles dans l'alcool et dans l'éther qui leur

¹ *Comptes rendus*, tom. CXXIV, pag. 1157.

enlève de la phénylhydrazine. Elles s'altèrent peu à peu à l'air, surtout à l'air humide, à la température ordinaire; elles se décomposent rapidement à une température peu élevée, qui augmente du chlorure au bromure et à l'iodure.

Chlorure cuivreux phénylhydrazinique



Pour obtenir cette combinaison, on ajoute, goutte à goutte et en agitant, un excès de phénylhydrazine à une solution froide de chlorure cuivreux dans du chlorure de sodium à 10 pour 100 préalablement désaéré par l'ébullition. Il se forme un précipité blanc amorphe, qu'on lave rapidement et à l'abri de l'air avec de l'eau désaérée, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide.

Le chlorure cuivreux phénylhydrazinique ainsi obtenu est légèrement soluble dans l'eau à 50° et se dépose par refroidissement sous forme d'aiguilles prismatiques. Chauffé, il émet des vapeurs vers 65°, puit brunit et se décompose rapidement à 116°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière. . .	1 ^{gr} ,000		
Poids d'AgCl.....	0 ,627	<i>Chlore</i>	15,51
Poids de matière... .	1 ,000		
Poids de CuO.....	0 ,336	<i>Cuivre</i>	26,80
Poids de matière... .	0 ,354		
Poids de CO ²	0 ,508	<i>Carbone</i>	39,13
			38,46

Bromure cuivreux phénylhydrazinique



Ce composé s'obtient en ajoutant, peu à peu, et en agitant, un excès de phénylhydrazine à une solution de bromure cuivreux dans du bromure de potassium à 10 p. 100. Il se forme un précipité d'abord légèrement rougeâtre puis blanc, qu'on lave rapidement avec une solution étendue de phénylhydrazine, puis avec de l'eau désaérée, qu'on essore et qu'on met immédiatement à dessécher dans le vide sec. Le précipité ainsi obtenu est amorphe, mais, chauffé légèrement avec les eaux-mères, il se dissout en

notable quantité et se dépose par le refroidissement sous forme de fines aiguilles.

Le bromure cuivreux phénylhydrazinique commence à se décomposer vers 70° ; sa décomposition est très rapide à 140°.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière	0 ^{gr} ,864	1 ^{gr} ,000		
Poids de CuO..	0,200	0,232	<i>Cuivre</i>	18,51
Poids de matière.	0,359			19,06
Poids de CO ²	0,496		<i>Carbone</i>	37,66
				37,95

Iodure cuivreux phénylhydrazinique



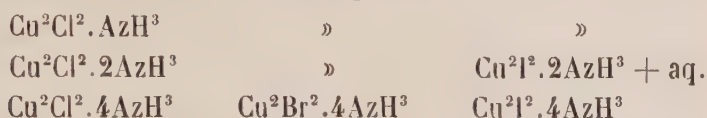
Cette combinaison se prépare en dissolvant 19 gr. d'iodure cuivreux (1 molécule) dans 200 cent. cubes d'hyposulfite de sodium à 20 p. 100 et en versant dans cette solution 20 cent. cubes de phénylhydrazine (4 molécules), goutte à goutte et en agitant. L'addition des premières gouttes ne donne pas de précipité permanent, mais il se forme ensuite peu à peu un précipité blanc très volumineux et très abondant ; on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau contenant un peu de phénylhydrazine. Pour le débarrasser complètement de l'hyposulfite de sodium, on délaie le précipité dans 200 cent. cub. d'eau légèrement phénylhydrazinée et on le lave sur un nouveau filtre avec de l'eau distillée désaérée ; on l'essore et on le dessèche dans le vide.

L'iodure cuivreux phénylhydrazinique ainsi obtenu est confusément cristallisé ; il peut être préparé très bien cristallisé en opérant sur de petites quantités de matières et en ajoutant la phénylhydrazine un peu plus vite. La précipitation ne commence que quand on a fini d'ajouter la phénylhydrazine et cessé d'agiter le mélange ; la combinaison se dépose alors sous forme de prismes et de lamelles rhomboïdales. L'iodure cuivreux phénylhydrazinique est un peu plus stable que les combinaisons chlorée et bromée correspondantes ; sa décomposition ne se manifeste qu'au-dessus de 100° et ne devient rapide qu'à 170°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	1 ^{re} ,000		
Poids de CuO....	0,197	<i>Cuivre</i> 15,72	15,60
Poids de matière.	1,000		
Poids d'AgI....	0,570	<i>Iode</i> 30,79	31,18
Poids de matière.	0,300		
Volume d'azote..	36 ^{cc}	<i>Azote</i> 14,08	13,79
Pression réduite.	765 ^{mm}		
Température....	16°		

Les combinaisons de la phénylhydrazine et des sels cuivreux halogénés qui viennent d'être décrites se rapprochent des combinaisons que forment ces sels avec AzH^3 et qui sont :



Une combinaison anilinée $\text{Cu}^2\text{Cl}^2. 2 (\text{C}^6\text{H}^5, \text{AzH}^2)$ a été décrite par Saglier ¹ et une combinaison pyridinée $\text{Cu}^2\text{Br}^2. 4 \text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ par Varet ².

Les sels *cuivriques* halogénés traités en solution concentrée par une petite quantité de phénylhydrazine sont réduits avec formation d'oxyde cuivreux. Si on traite au contraire, en solutions étendues, un excès de phénylhydrazine par une petite quantité de sel cuivrique, il y a réduction du sel cuivrique à l'état de sel cuivreux et combinaison du sel cuivreux formé avec la phénylhydrazine. La même réaction a lieu à la température de -20° , ainsi que me l'ont montré des essais faits en vue d'obtenir des combinaisons phénylhydraziniques des sels cuivriques halogénés, analogues aux combinaisons cuivriques ammoniées et anilénées connues.

Action de la phénylhydrazine sur le sulfate cuivrique.

La phénylhydrazine agit sur le sulfate cuivrique comme sur le chlorure cuivrique. Quand on verse goutte à goutte, en agitant bien après l'addition de chaque goutte, une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 100 dans 10 fois environ son volume d'une solution

¹ *Comptes rendus*, tom. CVI, pag. 1422.

² *Ibidem*, tom. CXXIV, pag. 1156.

aqueuse de phénylhydrazine de même concentration, il se forme un précipité blanc-rosé, bien cristallisé en prismes très allongés ; en même temps, de l'azote se dégage. Le précipité brunit rapidement à l'air en se décomposant ; je n'ai pas pu en déterminer la composition centésimale, mais j'ai pu m'assurer qu'il renferme de l'acide sulfurique, du cuivre et de la phénylhydrazine. Ce précipité cristallisé est donc très probablement une combinaison de phénylhydrazine avec du sulfate cuivreux.

Le sulfate cuivreux n'est pas encore connu, mais M. Joannis¹ a déjà signalé l'existence de combinaisons de sulfate cuivreux avec l'oxyde de carbone et avec l'ammoniaque, sans toutefois isoler ces combinaisons. J'ai observé de mon côté la formation d'une combinaison analogue de sulfate cuivreux avec la pyridine quand on fait agir à l'abri de l'air du cuivre précipité par le zinc sur une solution de sulfate cuivrique en présence d'un excès de pyridine.

Action de la phénylhydrazine sur l'azotate de cuivre.

L'azotate de cuivre en solution étendue, ajouté à l'abri de l'air, goutte à goutte et en agitant, à une solution aqueuse étendue de phénylhydrazine, donne, de même que le sulfate de cuivre, un précipité blanc-rosé. Ce précipité, qui renferme du cuivre et de la phénylhydrazine, s'altère à l'air encore plus vite que le sulfate cuivreux phénylhydrazinique, en devenant brun, puis noir ; on peut cependant, en l'examinant très rapidement au microscope, entre lame et lamelle, y observer des formes cristallines encore très nettes. Il est probable qu'il se forme sous l'influence réductrice de la phénylhydrazine et en présence d'un excès de cette base de l'azotate cuivreux phénylhydrazinique.

A l'appui de cette manière de voir, je ferai observer que l'azotate de cuivre se comporte d'une manière analogue sous l'influence du cuivre précipité et en présence d'une base organique non réductrice, comme la pyridine : la solution bleue obtenue en traitant une solution étendue et tiède d'azotate de cuivre par un excès de pyridine, se décolore en quelques minutes quand on l'agite dans un flacon

¹ *Comptes rendus*, tom. CXXV, pag. 949.

bien plein et bien bouché avec du cuivre précipité. Il se forme en même temps un précipité jaunâtre, qui par le repos se dépose au-dessus du cuivre en excès ; ce précipité, très altérable à l'air, examiné au microscope après le refroidissement du liquide, présente quelques groupes de petits cristaux prismatiques très nets, au milieu de grains amorphes. Ces faits tendent donc à montrer que l'azotate cuivreux existe, tout au moins en combinaison avec la phénylhydrazine ou avec la pyridine.

Azotate d'argent phénylhydrazinique.

La phénylhydrazine réduit instantanément l'azotate d'argent ammoniacal. En l'absence d'ammoniaque, la réduction de l'azotate d'argent est plus lente à la température ordinaire ; à la température de -20° , la réduction est encore plus lente et on peut observer la formation d'une combinaison cristallisée. Pour cela, on refroidit séparément, dans un mélange de glace et de sel, une solution alcoolique de phénylhydrazine à 10 % et une solution d'azotate d'argent à 5 % environ. On verse ensuite la phénylhydrazine dans l'azotate d'argent et on obtient un précipité blanc qui ne commence à noircir qu'au bout de 5 à 10 minutes et seulement à la surface ; les parties profondes restent inaltérées pendant plus d'une demi-heure. Le précipité, prélevé dans les parties profondes au bout d'un quart d'heure environ et porté rapidement sous le microscope entre lame et lamelle, se présente sous forme de longues aiguilles fines enchevêtrées, sans grains amorphes interposés, ce qui exclut, avec la couleur du précipité, la possibilité d'une décomposition avec formation d'oxyde d'argent et d'azotate de phénylhydrazine. La combinaison¹ est très peu soluble dans l'alcool refroidi à -20° ; elle noircit et se décompose rapidement à la température ordinaire.

La phénylhydrazine se combine aussi avec certains sels de quelques autres métaux, comme le bismuth et l'étain.

¹ On connaît les combinaisons ammoniées $\text{AzO}^3\text{Ag}.2\text{AzH}^3$ et $\text{AzO}^3\text{Ag}.3\text{AzH}^3$.

Le chlorure de bismuth phénylhydrazinique 1 $\text{BiCl}^3 \cdot 6(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ a été obtenu récemment par M. Pastureau (*loc. cit.*) en ajoutant 5 gr. de phénylhydrazine à 100 cent. cubes d'une solution bouillante à 10 % de chlorure de bismuth dans l'eau acidulée. La combinaison cristallise en aiguilles par évaporation; elle est décomposée par l'eau avec formation d'oxychlorure de bismuth.

L'azotate de bismuth phénylhydrazinique $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi} \cdot 6(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2)$ a été obtenu par le même auteur en opérant, comme pour le composé précédent, avec une solution d'azotate de bismuth dans l'eau acidulée par l'acide azotique, mais sans dépasser la température de 60° dans les opérations, pour éviter la décomposition de la phénylhydrazine par l'acide azotique.

L'existence d'une combinaison de la phénylhydrazine avec le chlorure d'étain a été signalée par Scherning.

J'ai fait agir dans des conditions variées la phénylhydrazine sur le chlorure, le bromure, et l'iodure de plomb sans obtenir de combinaison phénylhydrazinique de ces sels.

Quand on ajoute 10 cent. cubes de phénylhydrazine à 500 cent. cubes d'une solution bouillante d'azotate de plomb à 4 %, la solution reste limpide à chaud mais laisse déposer par refroidissement des cristaux formés de tables rhomboïdales. Ces cristaux ne contiennent pas de phénylhydrazine; ils sont constitués par un azotate basique de plomb répondant à la formule $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb} \cdot \text{PbO} + \text{H}^2\text{O}$. Ce composé, en effet, ne renferme pas de matière organique, il dégage des vapeurs nitreuses par la chaleur, et le dosage du plomb donne 72,02 %, la quantité théorique étant 72,37.

On sait que l'ammoniaque donne également des azotates basiques de plomb quand on la fait agir sur l'azotate de plomb.

La phénylhydrazine se combine aussi avec des chlorures de métalloïdes 2 en donnant : $\text{AsCl}^3 \cdot 3(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ $\text{BoCl}^3 \cdot 3(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$ $\text{SiCl}^4 \cdot n(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$

1 On connaît 2 combinaisons ammoniées analogues $\text{BiBr}^3 \cdot 2\text{AzH}^3$ et $\text{BiBr}^3 \cdot 3\text{AzH}^3$

2 A. Michaelis et F. Oster; *Lieb. Ann. ch.*, tom. 270, pag. 123).

TROISIÈME PARTIE

COMBINAISONS MIXTES FORMÉES PAR LA PHÉNYLHYDRAZINE ET UNE AUTRE BASE ORGANIQUE AVEC LES SELS MÉTALLIQUES

Nous avons vu dans la première partie de ce travail qu'un certain nombre de sels de la série magnésienne peuvent former plusieurs combinaisons avec la phénylhydrazine, telles que :

$\text{Zn}^{2+}.2\varphi$	$\text{Zn}^{2+}.5\varphi$
$\text{CoCl}^{2+}.2\varphi$	$\text{CoCl}^{2+}.4\varphi$
$\text{CoBr}^{2+}.2\varphi$	$\text{CoBr}^{2+}.5\varphi$
$\text{SO}^4\text{Co}.2\varphi$	$\text{SO}^4\text{Co}.4\varphi$
$\text{NiCl}^{2+}.2\varphi$	$\text{NiCl}^{2+}.5\varphi$
$\text{SO}^4\text{Ni}.2\varphi$	$\text{SO}^4\text{Ni}.5\varphi$
$\text{Mn}^{2+}.2\varphi$	$\text{Mn}^{2+}.5\varphi$

Les combinaisons surphénylhydrazinées peuvent se former par l'action d'un excès de phénylhydrazine sur la combinaison diphénylhydrazinique correspondante. Ce mode de formation m'a amené à étudier l'action d'une autre base organique sur des sels diphénylhydraziniques et j'ai réussi à préparer par cette voie des combinaisons mixtes de phénylhydrazine et d'aniline avec le bromure et l'iodure de zinc.

D'autre part, les combinaisons surphénylhydrazinées peuvent aussi se préparer directement par l'action d'un grand excès de phénylhydrazine sur les sels métalliques. J'ai obtenu de même, en faisant agir simultanément sur certains sels métalliques la phénylhydrazine et une autre base organique, des combinaisons mixtes dans lesquelles l'autre base organique est de l'aniline, de l' α ou β -naphtylamine, de la pyridine ou de la quinoléine.

Les combinaisons mixtes présentent les réactions du sel métallique qui entre dans leur constitution et celles de la phénylhydrazine (réduction à froid de la liqueur de Fehling, de l'azotate d'argent ammoniacal, etc...). Pour y déceler la présence de l'autre base organique, aniline ou naphtylamine, il faut commencer par détruire la phénylhydrazine. A cet effet, on fait une solution aqueuse étendue (1 p. 100 environ) de la combinaison mixte, et on en verse 10 à 12 cent. cubes, peu à peu et en agitant, dans un excès (20 cent. cubes) de liqueur de Fehling froide. On laisse agir la liqueur de Fehling pendant une demi-heure pour être sûr que toute la phénylhydrazine est détruite, puis on agite avec la moitié de son volume d'éther le liquide dans lequel il reste l'autre base organique du composé mixte, mise en liberté par l'alcali de la liqueur de Fehling. La solution étherée, décantée et évaporée, donne un résidu dans lequel on caractérise la base par les réactions ou les caractères qui lui sont propres : l'aniline par la coloration violette que donnent ses solutions aqueuses avec le chlorure de chaux¹, les naphtylamines par les caractères des cristaux laissés par évaporation de l'éther (forme cristalline, point de fusion), la fluorescence des solutions et, dans le cas de l' α -naphtylamine, la coloration bleue donnée par une solution hydro-alcoolique d'une partie du résidu avec le perchlorure de fer.

Dans le cas des combinaisons pyridine ou quinoléine-phénylhydraziniques, l'odeur caractéristique de la pyridine ou de la quinoléine se dégage dès qu'on traite la combinaison par une solution concentrée de potasse.

Le procédé de dosage de la phénylhydrazine par l'iode n'est pas applicable aux combinaisons mixtes, car l'iode agit sur les deux bases organiques. Il était cependant important de connaître, même approximativement, la quantité centésimale de phénylhydrazine contenue dans les combinaisons mixtes, pour déterminer leur

¹ Je me suis assuré qu'en opérant dans des conditions analogues avec une combinaison phénylhydrazinique simple, le résidu de l'évaporation de l'éther ne donne pas de coloration sensible avec le chlorure de chaux.

formule avec plus de certitude ; les poids moléculaires de la phénylhydrazine et de l'aniline ne sont pas, en effet, assez différents pour que, dans une combinaison mixte à poids moléculaire élevé, la substitution d'une molécule d'aniline à une molécule de phénylhydrazine introduise des changements bien accentués dans la composition centésimale de la combinaison.

Pour doser approximativement la phénylhydrazine, je me suis basé sur l'action réductrice de ce corps sur la liqueur de Fehling, action qui est très rapide à chaud et que les autres bases organiques des combinaisons mixtes ne possèdent pas. Un essai avec un sel métallique phénylhydrazinique pur, de richesse connue en phénylhydrazine, indiquait la quantité de phénylhydrazine nécessaire pour décolorer 1 cent. cube de la liqueur de Fehling employée ; avec la liqueur préparée par la formule Pasteur, cette quantité est voisine de 6 milligr. Un titrage effectué exactement dans les mêmes conditions avec une combinaison mixte permettait de calculer la richesse en phénylhydrazine de cette combinaison. Comme l'oxyde cuivreux se dépose très lentement, même à la fin du dosage, quand on réduit la liqueur de Fehling par la phénylhydrazine, j'ai opéré toujours en présence d'un excès d'ammoniaque pour éviter la précipitation de l'oxyde cuivreux.

50 centim. cubes de liqueur de Pavy ¹ sont chauffés jusqu'à l'ébullition dans un ballon de 125 centim. cubes, fermé par un bouchon à deux trous, dont l'un donne passage à la pointe d'une burette de Mohr, l'autre à un long tube dirigeant les vapeurs ammoniacales au dehors. Quand l'air a été chassé par une ébullition de quelques instants, on fait arriver par petites quantités la solution de combinaison mixte contenue dans la burette de Mohr, jusqu'à décoloration du réactif qui doit rester constamment en ébullition. La solution de combinaison mixte était faite exactement à 0,4 %, en s'aidant d'une goutte d'acide si la solubilité était trop faible ².

¹ La liqueur de Pavy s'obtient en ajoutant à 100 cent. cubes, de liqueur de Fehling, 600 cent. cubes d'eau et 300 cent. cubes d'ammoniaque.

² Pour les combinaisons renfermant du manganèse, il est indispensable de pré-

Iodure de zinc aniline-phénylhydrazinique



Pour obtenir cette combinaison mixte, on ajoute à 21 gr. d'iodure de zinc biphénylhydrazinique, en solution saturée à froid dans l'alcool à 95°, 11 gr. d'aniline (environ 3 molécules pour une d'iodure de zinc phénylhydrazinique). On refroidit le mélange vers — 20°. La séparation de la combinaison mixte n'a pas lieu spontanément, mais, en ajoutant au mélange quelques cristaux obtenus par l'évaporation à la température ordinaire, d'une goutte de mélange, il se forme peu à peu un précipité cristallin, formé de fines aiguilles réunies en touffes. On filtre rapidement le liquide à la trompe, on lave le précipité avec de l'alcool refroidi à — 20°, on l'essore et on le dessèche dans le vide.

L'iodure de zinc aniline-phénylhydrazinique est soluble dans l'alcool et dans l'éther, légèrement soluble dans l'eau, dans le chloroforme et dans le benzène. Il fond à 180° et se décompose en se boursoufflant à quelques degrés au-dessus.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de AgI.....	0,737	<i>Iode</i>	39,80 40,44
Poids de matière..	0 ^{gr} ,304		
Poids de CO ²	0,385	<i>Carbone</i>	34,53 34,39
		<i>Phénylhydrazine</i>	34,4 34,5

L'iodure de zinc aniline-phénylhydrazinique est dissocié en solution alcoolique étendue en aniline et iodure de zinc phénylhydrazinique ; en effet si on mélange dans le calorimètre volu-

cipiter préalablement le manganèse par la potasse et de filtrer ensuite ; sans cela, le dosage est faussé par suite de l'oxydation de l'hydrate manganeux par la liqueur de Fehling.

Pour les combinaisons renfermant du nickel, il est avantageux de précipiter préalablement à l'aide du carbonate de sodium le nickel, parce que les sels de nickel donnent avec un excès d'ammoniaque une coloration bleue qui empêche de saisir exactement le moment où la liqueur de Pavy est décolorée par la phénylhydrazine.

mes égaux de solutions alcooliques d'aniline (2 grammes-molécules dans 4 litres) et d'iodure de zinc biphénylhydrazinique (1 gramme-molécule dans 4 litres), il n'y a ni dégagement de chaleur, ni absorption.

Bromure de zinc aniline-phénylhydrazinique



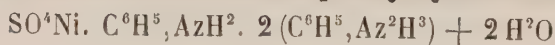
Ce composé a été obtenu en dissolvant à chaud, dans une fiole d'Erlenmeyer, 7 gram. de bromure de zinc biphénylhydrazinique dans 100 cent. cubes d'alcool à 95° centésimaux, et en ajoutant à cette solution chaude 7 gram. d'aniline (ce qui fait environ 4 molécules d'aniline pour une de bromure de zinc phénylhydrazinique). On fait refroidir rapidement le mélange, sans l'agiter, dans un courant d'eau. Il se forme un volumineux précipité blanc de bromure de zinc aniline-phénylhydrazinique, constitué par de longues aiguilles fines et courbes réunies en touffes, de plus d'un centimètre de longueur. On filtre à la trompe, on essore soigneusement le précipité, et on le dessèche dans le vide. Quand on opère avec moins d'aniline, 2 molécules par exemple au lieu de 4, les touffes d'aiguilles sont mélangées avec des cristaux prismatiques épais de bromure de zinc phénylhydrazinique.

Le bromure de zinc aniline-phénylhydrazinique est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, insoluble dans le chloroforme et dans le benzène. Il dégage des vapeurs et jaunit par places à la température de 95°, puis il devient pâteux; il brunit vers 200°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	0 ^{gr} ,500		
Poids de AgBr. ..	0 ,414	<i>Brome</i>	35,23 35,39
Poids de matière..	1 ,000		
Poids de ZuO. ...	0 ,179	<i>Zinc</i>	14,36 14,37
Poids de matière..	0 ,230		
Poids de CO ²	0 ,317	<i>Carbone</i>	37,58 37,17
		<i>Phénylhydrazine</i>	17,5 15,8

Sulfate de nickel aniline phénylhydrazinique



Pour obtenir cette combinaison mixte, on triture à froid 14 gr. de sulfate nickel cristallisé $\text{SO}^4\text{Ni.7H}^2\text{O}$ réduit en poudre très fine (1 molécule) avec un mélange composé de 10 cent. cubes de phénylhydrazine (2 molécules), de 15 cent. cubes d'aniline (3 molécules) et de 10 cent. cubes d'alcool à 95°. La masse, très fluide au moment du mélange, prend en quelques minutes, par l'agitation, la consistance d'une pâte très ferme. Cette pâte est épuisée au bout de quelques heures par de l'alcool à froid, pour enlever l'excès d'aniline, essorée et desséchée dans le vide.

Le sulfate de nickel aniline-phénylhydrazinique ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanc-verdâtre, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Quand on le chauffe progressivement jusqu'à 250°, il ne se produit d'autre changement apparent que quelques changements de teinte et un dégagement de vapeurs qui devient très notable vers 140°.

L'analyse du composé montre qu'il contient 6,19 p. 100 de soufre et 43,01 p. 100 de carbone, soit 1 atome de soufre pour 18 atomes de carbone; il contient donc pour 1 molécule de SO^4Ni 3 molécules de base organique en C^6H^5 . Le dosage approximatif de la phénylhydrazine indique deux molécules de cette base pour 1 molécule d'aniline. Les quantités centésimales trouvées sont faibles pour $\text{SO}^4\text{Ni. (C}^6\text{H}^5, \text{AzH}^2). 2(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$; elles concordent beaucoup mieux avec les nombres calculés pour la même combinaison avec deux molécules d'eau de cristallisation. Cette eau n'a pas pu être dosée directement, car la combinaison se décompose lentement à la température de 100°.

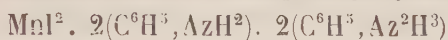
Résultats de l'analyse :

Poids de matière	1 ^{gr} ,000
Poids de SO^4Ba	0 ,451
Poids de matière	0 ,336
Poids de CO^2	0 ,530

	Trouvé pour 100	Théorie p. $\text{SO}^1\text{Ni.C}^3\text{H}^7\text{Az.2C}^6\text{H}^5\text{Az}^2$	
		Anhydre	+ $2\text{H}^2\text{O}$
<i>Soufre</i>	6,19	6,80	6,40
<i>Carbone</i>	43,01	46,55	43,20
<i>Phénylhydrazine</i> .	40,7	46,55	43,20

La quantité de phénylhydrazine trouvée est un peu faible, mais il faut observer que le procédé volumétrique employé n'est qu'approximatif. D'ailleurs, étant donné que la combinaison mixte doit renfermer 3 molécules de base organique pour une de sulfate, on ne peut pas lui attribuer la formule $\text{SO}^1\text{Ni.2(C}^6\text{H}^5\text{,AzH}^2\text{)}.$ ($\text{C}^6\text{H}^5\text{,Az}^2\text{H}^3$), qui ne contiendrait que 24 p. 100 environ de phénylhydrazine.

Iodure manganoux aniline-phénylhydrazinique



Pour préparer ce composé mixte, on verse à froid, peu à peu et en agitant, une solution contenant 12 cent. cubes de phénylhydrazine, 16 cent. cubes d'aniline et 40 cent. cubes d'alcool à 95°, dans 55 cent. cubes d'une solution alcoolique d'iodure manganoux à 50 p. 100. Ces quantités correspondent à 2 molécules de phénylhydrazine et 3 molécules d'aniline pour une de sel manganoux. Le mélange abandonné à lui-même laisse déposer au bout de quelques minutes des cristaux d'iodure manganoux aniline-phénylhydrazinique, qui augmentent peu à peu ; ces cristaux, bien visibles à l'œil nu, apparaissent au microscope sous forme de grandes tables rhomboïdales épaisses. On les recueille sur un filtre, on les lave avec un peu d'alcool, on les essore et on les dessèche dans le vide.

Le produit obtenu est peu soluble dans l'alcool ; il est décomposé quand on le traite par un peu d'eau froide, avec formation de gouttelettes essentiellement constituées par de la phénylhydrazine. Au contraire, l'éther anhydre le décompose à froid en lui enlevant surtout de l'aniline. Le composé brunit à 222° et se décompose rapidement sans fusion préalable.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	1 ^{er} ,000	1 ^{er} ,000		
Poids de $Mn^{2+}O^4$.	0,109	0,111	<i>Manganèse</i> . . .	7,93
			<i>Phénylhydrazine</i> .	29,5
				30,3

Azotate de cadmium aniline-phénylhydrazinique

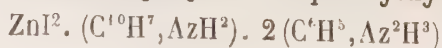
Ce composé se forme quand on ajoute à 200 cent. cubes d'une solution alcoolique à 6 p. 100 d'azotate de cadmium un mélange composé de 12 cent. cubes d'aniline, 12 cent. cubes de phénylhydrazine et 60 cent. cubes d'alcool (soit environ 3 molécules de chaque base organique pour une de sel). On obtient presque immédiatement un précipité bien cristallisé, qu'on lave à l'alcool, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide.

Ce précipité, qui est de l'azotate de cadmium aniline-phénylhydrazinique, est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il fond à 193° et commence à se décomposer à cette température ; la décomposition devient très vive à 205°.

Analyse du composé :

			Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière . .	1 ^{er} ,000			
Poids de CdO	0,194	<i>Cadmium</i>	16,97	17,30
Poids de matière . .	0,300			
Poids de CdO	0,494	<i>Carbone</i>	44,90	44,61
		<i>Phénylhydrazine</i>	41,4	41,8

Quand on traite le bromure de cadmium (1 mol.) en solution alcoolique à 10 p. 100 par un mélange d'aniline (2 molécules) et de phénylhydrazine (2 molécules) additionné de 8 à 10 fois son volume d'alcool, on obtient un précipité immédiat cristallisé, qui contient 22,75 de cadmium p. 100 et 45,4 de phénylhydrazine. C'est simplement du bromure de cadmium diphenylhydrazinique ; il ne se forme pas de combinaison mixte.

Iodure de zinc α -naphtylamine-phénylhydrazinique

Pour obtenir ce composé, on ajoute à 40 cent. cubes d'une solution alcoolique d'iodure de zinc à 40 % 75 cent. cubes d'une

solution alcoolique à 20 %, d' α -naphtylamine additionnée de 10 cent. cubes de phénylhydrazine ; ces quantités correspondent environ à 1 molécule d'iodure de zinc, 2 molécules d' α -naphtylamine et 2 molécules de phénylhydrazine. Au bout d'un quart d'heure, la combinaison mixte d'iodure de zinc α -naphtylamine-phénylhydrazinique commence à cristalliser et il se fait peu à peu de belles houppes soyeuses formées de longues aiguilles prismatiques. On filtre à la trompe, on lave les cristaux avec peu d'alcool, on les essore soigneusement sur plaque poreuse et on les dessèche dans le vide.

Le composé ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène et dans le chloroforme qui lui enlève de la naphtylamine. Il se décompose rapidement, sans fusion préalable, à 115°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100		Théorie
Poids de matière.	0 ^{gr} ,500	<i>Zinc</i>	9,62	9,58
Poids de ZnO. . . .	0 ,060			
Poids de matière.	0 ,500	<i>Iode</i>	37,90	37,46
Poids de AgI. . . .	0 ,351			
Poids de matière.	0 ,300	<i>Azote</i>	10,99	10,31
Volume d'azote. . .	28 ^{cc}			
Pression réduite. .	758 ^{mm}			
Température . . .	16°			
Poids de matière.	0 ,313	<i>Carbone</i>	38,68	38,93
Poids de CO ²	0 ,444			
		<i>Phénylhydrazine</i> .	32,6	31,8

L'iodure de zinc α -naphtylamine-phénylhydrazinique, dissous dans une quantité suffisante d'alcool, est dissocié en α -naphtylamine et iodure de zinc phénylhydrazinique ; en effet, il ne se produit aucun dégagement de chaleur quand on mélange dans un calorimètre des volumes égaux de solutions alcooliques d' α -naphtylamine (1 gramme-molécule dans 4 litres) et d'iodure de zinc biphénylhydrazinique (1 gramme-molécule dans 4 litres).

Iodure de zinc β -naphtylamine-phénylhydrazinique



La préparation de ce composé se fait de la façon suivante : à 65 cent. cubes d'une solution alcoolique d'iodure de zinc à 40 %,

on ajoute 150 cent. cubes d'une solution alcoolique contenant 10 % de β -naphtylamine et 12 % de phénylhydrazine ; cette dernière solution doit être préalablement chauffée vers 60° pour que toute la β -naphtylamine se dissolve. Les quantités de substances mises en œuvre correspondent sensiblement à 1 molécule d'iodure de zinc, 1 molécule de β -naphtylamine et 2 molécules de phénylhydrazine. On laisse refroidir le liquide résultant du mélange des deux solutions alcooliques et on détermine la cristallisation de la combinaison mixte en ajoutant quelques cristaux obtenus par l'évaporation spontanée d'une goutte de liquide ; la cristallisation est très lente et dure plusieurs jours. On filtre à la trompe, et le composé est lavé avec peu d'alcool, bien essoré et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

L'iodure de zinc β -naphtylamine-phénylhydrazinique ainsi obtenu est cristallisé sous forme de prismes allongés, réunis en touffes ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans le chloroforme et dans le benzène. Il jaunit à 150° et se décompose rapidement en se boursouflant à 155°.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière.	0 ^{gr} ,750		
Poids de ZnO ...	0 ,111	<i>Zinc</i> 11,87	11,64
Poids de matière.	0 ,500		
Poids de AgI....	0 ,420	<i>Iode</i> 45,39	45,48
Poids de matière.	0 ,279		
Poids de CO ²	0 ,318	<i>Carbone</i> 31,09	31,52

Chlorure de zinc pyridine-phénylhydrazinique



Pour préparer ce composé mixte, on verse rapidement et en agitant dans 140 cent. cubes d'une solution alcoolique de chlorure de zinc à 10 %, un mélange formé de 22 grammes de phénylhydrazine et de 16 grammes de pyridine, ce qui fait environ 2 molécules de chacune de ces bases pour 1 molécule de chlorure de zinc. Au bout de très peu de temps, le liquide bien mélangé étant aban-

donné à lui-même, la combinaison de chlorure de zinc pyridine-phénylhydrazinique se dépose sous forme de cristaux prismatiques.

Ces cristaux, recueillis sur un filtre, sont lavés avec un peu d'alcool, essorés et desséchés dans le vide sec, puis à 100° ; ils sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Chauffés sur le bloc de Maquenne, dans une cavité recouverte d'une lamelle, ils dégagent des vapeurs qui se condensent sur la lamelle à 165° ; ils fondent à 170° et se décomposent presque aussitôt en se boursofflant.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière...	0 ^{gr} ,980		
Poids de ZnO	0 ,233		
	<i>Zinc</i>	19,08	19,25
	<i>Phénylhydrazine</i>	47,8	48,00

Le composé, traité par la potasse, dégage une très forte odeur de pyridine.

Sulfates de nickel pyridine-phénylhydraziniques.

1° Quand on verse sur 8,5 grammes de sulfate de nickel cristallisé, réduit en poudre très fine, un mélange formé de 6,5 grammes de phénylhydrazine et 4,75 gr. de pyridine (1 molécule de sel pour 2 molécules de chaque base), et qu'on agite bien, on obtient d'abord une masse très liquide qui, au bout de quelques minutes, se prend presque instantanément en une masse bleu-verdâtre, très dure. Cette masse est pulvérisée et chauffée en couche mince pendant deux heures au bain-marie pour chasser l'excès de pyridine non combiné et pour la dessécher ; sa composition répond alors sensiblement à la formule $\text{SO}^4\text{Ni}.\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}.$ $2(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$.

2° Dans 100 cent. cubes de solution aqueuse contenant 16 gr. de $\text{SO}^4\text{Ni}.\text{7H}^2\text{O}$, on verse une solution contenant 15 gr. de phénylhydrazine et 9,5 gr. de pyridine pour 30 cent. cubes d'eau ; ces quantités correspondent à 1 molécule de sel pour deux de pyridine et deux de phénylhydrazine. On obtient immédiatement un abondant précipité bleu-verdâtre, cristallin, qu'on recueille sur un filtre, qu'on essore soigneusement sur plaque poreuse et qu'on dessèche

dans l'air sec ; le produit prend une coloration jaune-brun. Le composé ainsi obtenu perd peu à peu de la pyridine à l'air, même à la température ordinaire ; il répand une forte odeur de pyridine quand on le traite par une solution concentrée de potasse et réduit abondamment la liqueur de Fehling. Sa composition répond sensiblement à la formule $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 2 \text{C}^5\text{H}^5\text{Az} \cdot 5(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$.

Analyse du composé :

		Trouvé p. 100	Théorie
Poids de matière..	1 ^{gr} ,000		
Poids de SO^4Ba ..	0,282	<i>Soufre</i>	3,86 3,75
		<i>Phénylhydrazine</i> .	65,2 63,30

Quand on fait agir à froid un mélange de pyridine (2 molécules) et de phénylhydrazine (2 molécules) sur de l'iodure de zinc (1 molécule) en solution alcoolique à 20 %, il se forme de l'iodure de zinc pyridinique ne contenant pas de phénylhydrazine. Même en faisant agir dans des conditions analogues 6 molécules de phénylhydrazine au lieu de 2, il ne se forme pas de combinaison mixte ; l'iodure de zinc ne se combine qu'à la pyridine.

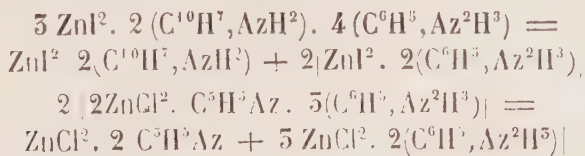
Au contraire, si on fait agir sur de l'azotate de cadmium (1 mol.) en solution alcoolique à 4 % un mélange de phénylhydrazine (5 mol.) et de pyridine (2 mol.) en solutions alcooliques à 6 %, il se forme au bout de très peu de temps de belles lamelles nacrées dont la composition répond à la formule de l'azotate de cadmium triphénylhydrazinique. En faisant agir sur l'azotate de cadmium un grand excès de pyridine (8 mol.) et de la phénylhydrazine (5 mol.) je n'ai pas obtenu non plus de combinaison mixte, mais la même combinaison phénylhydrazinique que dans le cas précédent.

La *quinoléine* se comporte comme la pyridine quand on la fait agir en même temps que de la phénylhydrazine sur l'iodure de zinc ou sur l'azotate de cadmium, dans les mêmes conditions. Il ne se forme pas de combinaison mixte ; avec l'iodure de zinc on a une combinaison quinoléique, avec l'azotate de cadmium une combinaison phénylhydrazinique.

Quand on verse, goutte à goutte et en agitant, un mélange à parties égales de phénylhydrazine et de quinoléine, étendu de son volume d'alcool, dans un excès de sulfate de nickel en solution aqueuse à 3 %, il se forme un précipité amorphe vert-clair. Ce précipité, lavé à l'eau froide, essoré et desséché dans l'air sec pendant 24 heures, répond sensiblement à la formule $\text{SO}^1\text{Ni} \cdot 3(\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}) \cdot 4(\text{C}^6\text{H}^5, \text{Az}^2\text{H}^3)$. Ce composé, dissous à saturation dans l'eau chaude, se dépose par refroidissement sous forme de prismes microscopiques réunis en amas globuleux. A la température ordinaire et à l'état sec, il dégage lentement des vapeurs de quinoléine.

L'action simultanée de la *benzidine* (1,5 mol.) en solution alcoolique à 5 % et de la phénylhydrazine (2 mol.) sur l'iodure de zinc (1 mol.) en solution alcoolique à 40 % ne donne pas de combinaison mixte, mais une combinaison benzidinique d'iodure de zinc.

Les combinaisons décrites dans la 5^e partie, formées par un sel métallique avec la phénylhydrazine et une autre base organique, doivent être envisagées comme des combinaisons *mixtes* provenant de la fixation de deux bases organiques sur le même sel et non comme des combinaisons doubles formées par l'union d'une combinaison phénylhydrazinique d'un sel avec une combinaison anilinée, naphtylaminée ou pyridinée du même sel. Cela ressort de leur formule de constitution, dans laquelle les nombres de molécules du sel et de chacune des bases sont dans un rapport tel que, même en doublant et triplant ces formules, on ne peut les ramener à exprimer la somme de deux molécules connues de combinaisons de sels métalliques et de bases organiques. Seuls, l'iodure de zinc β -naphtylamine-phénylhydrazinique et le chlorure de zinc pyridine-phénylhydrazinique pourraient être envisagés comme des combinaisons doubles.



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

La phénylhydrazine forme, comme l'ammoniaque, des combinaisons cristallisées avec un grand nombre de sels métalliques; un certain nombre de combinaisons analogues ont été obtenues récemment avec des amines primaires aromatiques (aniline, toluidine, xyliidine) et avec des bases pyridiques et quinoléiques.

1° Pour les métaux de la série magnésienne (magnésium, zinc, cadmium, nickel, cobalt, manganèse), les sels dont des combinaisons phénylhydraziniques sont décrites dans la première partie de ce travail, sont : les fluorures, chlorures, bromures et iodures, — les hyposulfites, hyposulfates, sulfates, séléniates, azotates, hypophosphites, et pyrophosphates — les formiates, acétates, valériates, oxalates, lactates et benzoates.

A part certains azotates, les hyposulfates, le benzoate de manganèse, l'iodure et l'acétate de nickel, tous les sels énumérés ci-dessus se combinent à deux molécules de phénylhydrazine. Avec certains sels de zinc (iodure), de nickel (chlorure et sulfate), de cobalt (chlorure, bromure et sulfate) et de manganèse (iodure), j'ai obtenu, outre la combinaison avec deux molécules de phénylhydrazine, une combinaison avec quatre ou cinq molécules.

2° Les combinaisons formées par les sels halogénés du lithium, du calcium, du strontium, du baryum et par les sels cuivreux sont décrites dans la deuxième partie. Les sels de lithium fixent 2 molécules de phénylhydrazine, ceux des métaux alcalino terreux et l'iodure cuivreux en fixent 2 ou 4, le chlorure cuivreux 2,5 et le bromure cuivreux 3,5. Des combinaisons cristallisées provenant très probablement de l'union de la phénylhydrazine avec du sulfate cuivreux, de l'azotate cuivreux ou de l'azotate d'argent ont été obtenues, mais n'ont pu être analysées à cause de leur altérabilité.

3° Certains sels métalliques, tels que les chlorure, bromure et iodure de zinc, l'azotate de cadmium, le sulfate de nickel et l'iodure de manganèse, fixent, en même temps que de la phénylhydrazine, une autre base organique (aniline, α naphtylamine, β -naphtylamine, pyridine ou quinoléine) en formant des combinaisons *mixtes*, qui sont étudiées dans la 3° partie ; ces combinaisons répondent à des formules variées.

Toutes les combinaisons phénylhydraziniques simples et mixtes que j'ai obtenues sont inscrites dans les tableaux suivants, classées par acides et par métaux.

1° COMBINAISONS OBTENUES AVEC LES SELS DES MÉTAUX DE LA SÉRIE MAGNÉSIENNE.

	SELS DE MAGNÉSIUM	SELS DE ZINC	SELS DE CADMIUM	SELS DE NICKEL	SELS DE COBALT	SELS DE MANGANÈSE
Fluorure.....		$ZnF^{12}.2\varphi$				
Chlorures.....	$MgCl^{12}.2\varphi$	$ZnCl^{12}.2\varphi$	$CdCl^{12}.2\varphi$	$NiCl^{12}.2\varphi$ $NiCl^{12}.5\varphi$	$CoCl^{12}.2\varphi$ $CoCl^{12}.4\varphi$	$MnCl^{12}.2\varphi$
Bromures.....	$MgBr^{12}.2\varphi$	$ZnBr^{12}.2\varphi$	$CdBr^{12}.2\varphi$		$CoBr^{12}.2\varphi$ $CoBr^{12}.5\varphi$	
Iodures.....		$ZnI^{12}.2\varphi$ $ZnI^{12}.5\varphi$	$CdI^{12}.2\varphi$	$NiI^{12}.6\varphi$		$MnI^{12}.2\varphi$ $MnI^{12}.5\varphi$
Hyposulfite.....			$S^2O^3Cd.2\varphi$			
Hyposulfate.....			$S^2O^6Cd.5\varphi$			$S^2O^6Mn.5\varphi$
Sulfates.....	$SO^4Mg.2\varphi$			$SO^4Ni.5\varphi$	$SO^4Co.4\varphi$	
Seleniates.....		$SeO^4Zn.2\varphi$				
Azotates.....	$Az^2O^6Mg.3\varphi$	$Az^2O^7Zn.3\varphi$	$Az^2O^6Cd.3\varphi$	$Az^2O^6Ni.4\varphi$	$Az^2O^6Co.2\varphi$	
Hydrophosphites.....		$Pb^2O^3H^4Zn.2\varphi$		$Pb^2O^3H^4Ni.2\varphi$		
Pyrophosphate.....		$Pb^2O^7Zn.2\varphi$				
Formiates.....		$(CHO^2)^2Zn.2\varphi$	$(CHO^2)^2Cd.2\varphi$			
Acétates.....		$(C^2H^3O^2)^2Zn.2\varphi$	$(C^2H^3O^2)^2Cd.2\varphi$	$(C^2H^3O^2)^2Ni.3\varphi$	$(C^2H^3O^2)^2Co.2\varphi$	$(C^2H^3O^2)^2Mn.2\varphi$
Valerianate.....		$(C^3H^9O^3)^2Zn.2\varphi$				
Oxalate.....		$C^2O^4Zn.2\varphi$				
Lactate.....		$(C^3H^5O^3)^2Zn.2\varphi$				
Benzoates.....		$(C^7H^3O^2)^2Zn.2\varphi$				$3[(C^7H^3O^2)^2Mn].2\varphi$

* La lettre φ représente la molécule de phénylhydrazine.

2° COMBINAISONS AVEC LES SELS DE LITHIUM, DE CALCIUM, DE STRONTIUM,
DE BARYUM ET DE CUIVRE

	SELS DE LITHIUM	SELS DE CALCIUM	SELS DE STRONTIUM	SELS DE BARYUM	SELS DE CUIVRE	SELS D'ARGENT
Chlorures .	$\text{LiCl} \cdot 2\varphi$	$\text{CaCl}^2 \cdot 2\varphi$			$2\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot 5\varphi$	
Bromures .	$\text{LiBr} \cdot 2\varphi$	$\text{CaBr}^2 \cdot 4\varphi$	$\text{SrBr}^2 \cdot 2\varphi$	$\text{BaBr}^2 \cdot 2\varphi$	$2\text{Cu}^2\text{Br}^2 \cdot 7\varphi$	
Iodures ...			$\text{SrI}^2 \cdot 4\varphi$	$\text{BaI}^2 \cdot 4\varphi$	$\text{Cu}^2\text{I}^2 \cdot 4\varphi$	
Azotate....						$\text{AzO}^3\text{Ag} \cdot 11\varphi$

3° COMBINAISONS MIXTES FORMÉES PAR LES SELS MÉTALLIQUES AVEC
LA PHÉNYLHYDRAZINE ET UNE AUTRE BASE ORGANIQUE¹

	PHÉNYLHYDRAZINE ET ANILINE	PHÉNYLHYDRAZINE ET α -NAPHTYLAMINE	PHÉNYLHYDRAZINE ET β -NAPHTYLAMINE	PHÉNYLHYDRAZINE ET PYRIDINE
Sels de zinc.....	$3\text{ZnBr}^2 \cdot 5\text{A} \cdot 2\varphi$ $\text{ZnI}^2 \cdot \text{A} \cdot 2\varphi$	$\text{ZnI}^2 \cdot \text{N}\alpha \cdot 2\varphi$	$3\text{ZnI}^2 \cdot 2\text{N}\beta \cdot 4\varphi$	$2\text{ZnCl}^2 \cdot \text{Py} \cdot 3\varphi$
Sels de cadmium.	$2\text{Az}^2\text{O}^2\text{Cd} \cdot 3\text{A} \cdot 5\varphi$			
Sels de nickel...	$\text{SO}^1\text{Ni} \cdot \text{A} \cdot 2\varphi$			$\text{SO}^1\text{Ni} \cdot 2\text{Py} \cdot 5\varphi$
Sels de manganèse	$\text{MnI}^2 \cdot 2\text{A} \cdot 2\varphi$			

¹ Dans le tableau, la molécule d'aniline est représentée par la lettre A, celle de naphtylamine α par $\text{N}\alpha$, celle de naphtylamine β par $\text{N}\beta$ et celle de pyridine par Py.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Principe de Carnot-Clausius ; ses conséquences et ses applications.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 décembre 1899.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 décembre 1899.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD,
